

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE DU DOCTORAT EN GÉNIE
PAPETIER

PAR

MÁRCIA SILVA DE ARAÚJO

« ÉTUDE DE LA MODIFICATION DE LA TÉNACITÉ DE
COMPOSITES THERMOPLASTIQUES DE CELLULOSE ET DE
POLYBUTADIÈNE »

FÉVRIER 2001

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je voudrais profiter de ces lignes pour remercier mon directeur Dr Bohuslav V. Kokta qui m'a permis de réaliser ce travail à l'Université du Québec à Trois-Rivières et qui m'a apporté son soutien.

Je tiens à souligner la profonde reconnaissance que j'ai envers le Dr Abigail Lisbão Simal, qui a conjointement supervisé cette thèse. Ce travail n'aurait pu être accompli sans le support et la confiance qu'elle m'a témoigné pendant ce travail.

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance pour la contribution financière du Ministère d'Éducation du Québec, via son service de la coopération international, qui m'a attribué une bourse d'études doctorales.

Je tiens à remercier l'appui des mes collègues de travail du département de Génie Matériaux et de l'Universidade Estadual de Ponta Grossa qui m'a accordé une dispense de 4 ans et demi pour effectuer mon doctorat.

Il m'appartient aussi de souligner la permission du département de Génie de Matériaux de l'Universidade Federal de São Carlos, pour réaliser les analyses microscopiques, thermiques et dynamiques mécanique et de rhéologie de couple.

Mes remerciements vont encore aux personnels du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers, à l'atelier mécanique, et aux personnels du prêt entre bibliothèques.

Finalement, j'aimerais remercier mes parents Elvira Silva de Araújo et Aníbal Rodrigues de Araújo et mon frère Márcio Silva de Araújo, pour m'encourager à poursuivre mes études. Je remercie aussi José Alberto Cerri pour son appui constant.

RÉSUMÉ

Le principal objectif du projet de recherche est d'analyser la performance du polybutadiène liquide de faible masse moléculaire comme modifiant au choc, dans les composites de polyéthylène linéaire de basse densité (PELBD) renforcés par des fibres de cellulose. Notre travail se distingue également par l'utilisation de peroxyde de di-cumyle (PDC) avec le polybutadiène liquide. Les polybutadiènes utilisés ont été le polybutadiène liquide sans groupement terminal réactif (PBL), le polybutadiène avec groupement hydroxyle terminal (PBHT), le polybutadiène avec groupement isocyanate terminal (PBIT) et le polybutadiène avec groupement carboxylique de fonctionnalité moyenne égale à 1,9 (PBCT1) et 2,7 (PBCT2).

Dans une première étape, on a étudié l'influence de la concentration de la cellulose, du polybutadiène, et du PDC sur les propriétés mécaniques des composites. La stratégie sélectionnée pour l'optimisation de la résistance au choc, du module de Young, de la contrainte au seuil d'écoulement et de la ténacité comporte un plan expérimental de type CCD (17 expériences par polybutadiène). Chaque propriété a également été évaluée par comparaison avec les données des composites de référence, soit PELBD/C et PELBD/C/PDC. Des équations théoriques ont été comparées aux données expérimentales.

En comparant les propriétés mécaniques par rapport aux polybutadiènes utilisés, on a divisé les composites en deux groupes majeurs : le groupe nommé α , composé par le PBL et le PBHT; et le groupe nommé β formé par le PBCT1, le PBCT2 et le PBIT. Les résultats montrent que le groupe α est plus performant lorsque le PDC est absent, par

contre le groupe β présente de meilleurs résultats avec PDC. En vérifiant la réactivité des polybutadiènes en présence de PDC, on a constaté que le premier groupe avait une faible réactivité, tandis que le second réagissait fortement, surtout pour les polybutadiènes avec groupement carboxyle.

Dans une deuxième étape, on a choisi le PBL et le PBCT1 comme représentants de chaque groupe pour comparer les comportements des mélanges avec ceux des composites. On a effectué une analyse des réactions chimiques entre les composants à l'aide d'un rhéomètre de couple et des analyses morphologiques des mélanges et des composites. On a constaté que le PBCT1 a été capable de réticulation et de former une autre phase sous forme de particules dispersées dans les composites. Par contre, le PBL reste à l'état liquide dans le composite.

Finalement, on a fait une comparaison entre les mécanismes de ténacité auxquels fait référence la littérature et la morphologie et les propriétés mécaniques observées pour ces deux groupes de composites par notre étude. On a conclu que les polybutadiènes du groupe α sont de vrais agents modifiants au choc, tandis que les polybutadiènes du groupe β se comportent plutôt comme des agents de couplage. Les polybutadiènes du groupe α forment une couche souple autour des fibres, qui permet la déformation plastique, tandis que la réticulation des polybutadiènes du groupe β , et leur réaction avec les autres composants produisent une interphase rigide et adhésive entre la cellulose et la matrice.

Mots clés : composite, cellulose, polyéthylène, polybutadiène liquide, polybutadiène téléchélifique, peroxyde de di-cumyle, résistance au choc, ténacité, rhéologie.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ	ii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xx
LISTE DES SYMBOLES	xxii
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION.....	1
1.1 Composites de polymère thermoplastique avec fibres de cellulose	1
1.1.1 Traitements des fibres de cellulose	3
1.1.2 Modifiants au choc.....	7
1.2 Problématique	10
1.3 Objectifs principaux	12
1.4 Approche de recherche ou méthodologie	12
CHAPITRE 2 - REVUE DE LITTÉRATURE.....	14
2.1 Les composants du composite.....	14
2.1.1 Cellulose.....	14
2.1.1.1 Structure moléculaire	14
2.1.1.2 Structure physique	15
2.1.2 Polyéthylène linéaire de basse densité (PELBD).....	16
2.1.2.1 Structure moléculaire.....	17
2.1.2.2 Structure physique	18
2.1.3 Polybutadiène.....	19
2.1.3.1 Polybutadiène liquide (PBL)	19
2.1.3.2 Polybutadiène avec groupement hydroxyle terminal (PBHT)	23
2.1.3.3 Polybutadiène avec groupement isocyanate terminal (PBIT).....	24
2.1.3.4 Polybutadiène avec groupement carboxylique terminal (PBCT)	25
2.1.4 Peroxyde de di-cumyle	26

2.2	Réactions chimiques entre les composants.....	27
2.2.1	Polyéthylène/péroxyde de di-cumyle.....	27
2.2.2	Polyéthylène/cellulose/péroxyde de di-cumyle	28
2.2.3	Polybutadiène/péroxyde de di-cumyle.....	30
2.2.4	Polybutadiène/polyéthylène/péroxyde de di-cumyle	31
2.3	Équations théoriques.....	31
2.3.1	Module d'un composite.....	31
2.3.2	Contrainte au seuil d'écoulement.....	34
2.4	Mécanismes de résistance à la fracture.....	37
2.4.1	Mécanisme moléculaire.....	38
2.4.1.1	Rupture de chaîne et "pull-out" de la chaîne.....	38
2.4.1.2	Étirage et réorientation des chaînes	39
2.4.1.3	Formation de surfaces neuves	40
2.4.2	Mécanisme micromécanique	41
2.4.2.1	Déformation par cisaillement (shear yielding).....	41
2.4.2.2	Craquelage.....	41
2.4.3	Mécanismes qui augmentent la ténacité.....	43
2.4.3.1	Multiple craquelage	43
2.4.3.2	Multiple déformation plastique par cisaillement.....	44
2.4.3.3	Plastification locale induite par diluant.....	46
2.4.4	Mécanismes de déformation dans les composites	50
CHAPITRE 3 - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....		55
3.1	Matériaux.....	55
3.1.1	Matrice : polyéthylène linéaire de basse densité.....	55
3.1.2	Renfort: alpha-cellulose (Filler International Corporation).	55
3.1.3	Élastomère : polybutadiène (KAUCUK)	56
3.1.4	Amorceur: peroxyde de di-cumyle 98 % (ALDRICH).....	57
3.2	Plan expérimental	57
3.2.1	Variables du système.....	57

3.2.2	Composition des composites	58
3.2.3	Analyse statistique	59
3.3	Mise en forme des échantillons.....	64
3.4	Les méthodes spectroscopiques	65
3.4.1	Estimation de la concentration isomères du polybutadiène.....	65
3.5	Analyse thermique.....	67
3.5.1	Réticulation.....	67
3.5.2	Température de transition vitreuse (Tg).....	68
3.5.3	Enthalpie de fusion et de déshydratation.....	68
3.6	Rhéomètre de couple	68
3.7	Propriétés mécaniques	70
3.7.1	Essai de résistance à la traction.....	70
3.7.2	Essai de résistance au choc.....	72
3.8	Les propriétés mécaniques dynamiques	72
3.9	Microscopie à balayage électronique	73
CHAPITRE 4 - RÉSULTATS ET DISCUSSION.....		75
4.1	Propriétés mécaniques	75
4.1.1	Résistance au choc	75
4.1.1.1	Analyse des modèles.....	75
4.1.1.2	Analyse des facteurs	76
4.1.1.3	Surface de réponse de la résistance au choc (RC).....	83
4.1.1.4	Comparaison des composites par rapport à une référence.....	87
4.1.2	Module de Young.....	92
4.1.2.1	Analyse des modèles.....	92
4.1.2.2	Analyse des facteurs	94
4.1.2.3	Surface de réponse du module de Young (MY).....	98
4.1.2.4	Comparaison des composites par rapport à une référence.....	105

4.1.3	Contrainte au seuil d'écoulement.....	108
4.1.3.1	Analyse des modèles.....	108
4.1.3.2	Analyse des facteurs	109
4.1.3.3	Surface de réponse de la contrainte au seuil d'écoulement (CSE)	113
4.1.3.4	Comparaison des composites par rapport à des courbes de référence	120
4.1.4	Ténacité	126
4.1.4.1	Analyse des modèles.....	126
4.1.4.2	Analyse des facteurs	127
4.1.4.3	Surface de réponse de la ténacité (T).....	131
4.1.4.4	Comparaison des composites par rapport à des courbes de référence	136
4.1.5	Résumé des résultats	140
4.2	Microscopie des surfaces fracturées.....	141
4.2.1	PBL	142
4.2.2	PBHT.....	143
4.2.3	PBCT1	144
4.2.4	PBCT2.....	147
4.2.5	PBIT	148
4.3	Analyse de la réactivité des polybutadiènes	149
4.3.1	Analyse thermique	149
4.3.2	Analyse spectroscopique	155
4.3.3	Résumé des résultats	156
4.4	Analyse des mélanges et composites de PBL et PBCT1	156
4.4.1	Résistance au choc	158
4.4.2	Courbes de contrainte-déformation.....	159
4.4.3	Rhéomètre de Couple.....	161
4.4.3.1	Effet de la cellulose et du PDC sur le PELBD	162
4.4.3.2	Effet des polybutadiènes dans un mélange	163

4.4.3.3	Effet des polybutadiènes dans le composite.....	165
4.4.4	Analyse thermique et analyse mécanique dynamique.....	167
4.4.4.1	Effet des polybutadiènes sur les mélanges.....	168
4.4.4.2	Effet des polybutadiènes sur les composites	171
4.4.5	Microscopie de la surface de la section transversale	173
4.4.5.1	Micrographie des mélanges.....	175
4.4.5.2	Micrographie des composites.....	178
4.4.6	Résumé des résultats	182
4.5	Corrélation entre propriétés mécaniques, morphologie et mécanisme de ténacité	183
4.5.1	Groupe α	183
4.5.2	Groupe β	189
CHAPITRE 5 - CONCLUSION.....		192
CHAPITRE 6 - BIBLIOGRAPHIE.....		197

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Application du PELBD selon la densité et l'indice de fluidité.	17
Tableau 2.2	Structure du polymère selon le mécanisme de polymérisation.	21
Tableau 3.1	Propriétés du PELBD (NOVAPOL).	55
Tableau 3.2	Analyse de la longueur des fibres.	56
Tableau 3.3	Caractéristiques des polybutadiènes.	56
Tableau 3.4	Pourcentage en poids des composants selon son niveau dans le plan expérimental.	58
Tableau 3.5	Les condition des essais thermiques.	67
Tableau 4.1	Analyse des modèles de la résistance au choc.	75
Tableau 4.2	Analyse des modèles modifiés de la résistance au choc.	76
Tableau 4.3	Les effets principaux selon le polybutadiène utilisé.	80
Tableau 4.4	Vérification de synergie entre les composants des composites.	92
Tableau 4.5	Analyse des modèles du module de Young.	93
Tableau 4.6	Analyse des modèles modifiés du module de Young.	93
Tableau 4.7	Les effets principaux selon le polybutadiène utilisé.	97
Tableau 4.8	Analyse des modèles de la contrainte au seuil d'écoulement.	108
Tableau 4.9	Analyse des modèles modifiés de la contrainte au seuil d'écoulement. ..	109
Tableau 4.10	Les effets principaux selon le polybutadiène utilisé.	112
Tableau 4.11	Les valeurs de la constante B selon le composite et la valeur de contrainte au seuil d'écoulement de la matrice (σ_{y0}).	122
Tableau 4.12	Analyse des modèles pour la ténacité.	126
Tableau 4.13	Analyse des modèles modifiés pour la ténacité.	127
Tableau 4.14	Les effets principaux selon le polybutadiène utilisé.	130
Tableau 4.15	Comparaison des énergies au point de rupture et au seuil d'écoulement par rapport à la ténacité des composites au point central.	139
Tableau 4.16	Résumé des résultats des propriétés des composites PELBD/C/PDC/PB, selon le composant : A=Cellulose; B=PB; C=PDC.	141
Tableau 4.17	Température de transition vitreuse (T_g) des polybutadiènes avant un balayage de 10min à 170°C (T_{g1}) et après (T_{g2}).	152

Tableau 4.18	Pourcentages des groupements 1,4-trans; 1,2-vinyle et 1,4-cis.....	156
Tableau 4.19	Résultats moyens des propriétés mécaniques des mélanges de PBL et PBCT1.....	160
Tableau 4.20	Résultats moyens des propriétés mécaniques des mélanges de PBL et PBCT1.....	161
Tableau 4.21	Analyse thermique des mélanges de PBL et de PBCT1.....	170
Tableau 4.22	Analyse thermique des composites de PBL et de PBCT1.....	171

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Assemblage des données de Woodhams [1] et coll. et Raj et coll. [4] de composites de polyéthylène avec 40 % de remplisseur.	2
Figure 1.2	Ensemble des propriétés mécaniques des composites de PELBD / Cellulose.	3
Figure 1.3	Comparaison entre les traitements et les agents utilisés dans les composites de polyéthylène à 30 % de fibres de bois [6, 10, 11, 14].	7
Figure 1.4	Résultats obtenus par Dalvag et coll. [5].	9
Figure 1.5	Représentation schématique des composites de PP et fibres de bois (40 %) avec modifiants au choc (10 %) et agent couplant (2 % de PPMA) [22].	10
Figure 2.1	Structure chimique de la cellulose.	14
Figure 2.2	Structure moléculaire de la cellulose I [31].	16
Figure 2.3	Structures moléculaires du PELBD (a) et du PEBD (b).	17
Figure 2.4	Structure chimique de PELBD basée sur le butène.	18
Figure 2.5	Structure cristalline orthorhombique du PE [27].	19
Figure 2.6	Morphologie cristalline des sphérolites [27].	19
Figure 2.7	Structure chimique des isomères du PBL.	20
Figure 2.8	Polybutadiène avec deux groupements carboxylique.	25
Figure 2.9	Polybutadiène avec trois groupements carboxyliques.	26
Figure 2.10	Peroxyde de di-cumyle (PDC).	26
Figure 2.11	Comparaison entre les équations théoriques du module d'élasticité.	34
Figure 2.12	Comparaison entre les équations théoriques de contrainte au seuil d'écoulement.	37
Figure 2.13	Mécanisme moléculaire de rupture de chaîne et de "pull-out"[68].	39
Figure 2.14	Mécanisme proposé de réorientation des structures cristallines pendant la striction [27].	40
Figure 2.15	Schéma du profil d'une fissure qui se propage dans une zone de craquelure [37].	42
Figure 2.16	Mécanisme de craquelage (crazing) autour de nodules de caoutchouc dispersés dans une matrice vitreuse [71].	43

Figure 2.17	Modélisation du mécanisme de déformation d'un échantillon entaillé d'époxyde modifié avec PBCT [68].	45
Figure 2.18	Schématisation des mécanismes de ténacité qui ont lieu dans l'époxyde modifié par BNCT [68].	45
Figure 2.19	Schéma de l'absorption du PB par la craquelure [81].	47
Figure 2.20	Design schématique du mécanisme de convolution d'interface de ménisque [76].	48
Figure 2.21	Réponse mécanique typique d'un matériau qui présente de craquelure sous contrainte uniaxiale [75].	49
Figure 2.22	Mécanismes de fracture de thermoplastiques renforcés par des fibres discontinues [82].	51
Figure 2.23	Représentation schématique du changement de morphologie du composite polypropylène/CaCO ₃ /élastomère éthylène-propylène (EPR).	52
Figure 2.24	Disposition géométrique ordonnée et nomenclature d'une insertion sphérique enveloppée.	53
Figure 3.1	Diagramme du plan composite central avec 3 facteurs.	59
Figure 3.2	Diagramme de la fabrication du composite.	65
Figure 3.3	Bandes des isomères 1,4-trans à 967 cm ⁻¹ , 1,2-vinyle à 910 cm ⁻¹ et 1,4-cis à 736 cm ⁻¹ du polybutadiène [95].	66
Figure 3.4	Diagramme schématique du rhéomètre de couple [97].	69
Figure 3.5	Graphique typique d'une expérience de réaction de réticulation. Le couple (C) est représenté en fonction du temps.	69
Figure 3.6	Courbe charge-déformation pour un polymère thermoplastique ductile, comme le PELBD [37].	70
Figure 4.1	Diagramme de Pareto de la résistance au choc des composites à base de PBL.	77
Figure 4.2	Diagramme de Pareto de la résistance au choc des composites à base PBHT.	77
Figure 4.3	Diagramme de Pareto de la résistance au choc des composites à base de PBCT1.	78

Figure 4.4	Diagramme de Pareto de la résistance au choc des composites à base de PBCT2.....	79
Figure 4.5	Diagramme de Pareto de la résistance au choc des composites à base de PBIT.....	79
Figure 4.6	Schéma des plans factoriels des polybutadiènes.....	81
Figure 4.7	Photo des éprouvettes après l'essai de résistance au choc du composite de référence PELBD/C(15 %)/PDC(0,02 %) et des composites PELBD/C(15 %)/PDC (0,02 %)/PB(6 %).....	82
Figure 4.8	Photo des éprouvettes après l'essai de résistance au choc du composite de référence PELBD/C(15 %)/PDC (0,06 %) et des composites PELBD/C(15 %)/PDC (0,06 %)/PB(6 %).....	83
Figure 4.9	Résistance au choc de PBLBD / Cellulose / PDC(0,04 %) / PBL.....	83
Figure 4.10	Résistance au choc de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBHT.....	84
Figure 4.11	Résistance au choc de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBCT1.....	85
Figure 4.12	Résistance au choc de PELBD/Cellulose/PDC(0,04 %)/PBIT.....	86
Figure 4.13	Résistance au choc de PELBD/Cellulose/PDC/PBIT(4 %).....	86
Figure 4.14	Résistance au choc de PELBD/Cellulose (25 %)/PDC/PBIT.....	87
Figure 4.15	Résistance au choc de composites de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PB (4 %).....	88
Figure 4.16	Résistance au choc des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PB / PDC (0,04 %).....	90
Figure 4.17	Résistance au choc des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PB.....	90
Figure 4.18	Résistance au choc des composites PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PB (4 %).....	91
Figure 4.19	Le diagramme de Pareto du module de Young des composites à base de PBL.....	94
Figure 4.20	Le diagramme de Pareto du module de Young au choc des composites à base de PBHT.....	95
Figure 4.21	Le diagramme de Pareto du module de Young des composites à base de PBCT1.....	96

Figure 4.22	Le diagramme de Pareto du module de Young des composites à base de PBCT2.	96
Figure 4.23	Le diagramme de Pareto du module de Young des composites à base de PBIT.	97
Figure 4.24	Module de Young de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBL.	98
Figure 4.25	Module de Young de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBHT.	99
Figure 4.26	Module de Young de PELBD/Cellulose/PDC/PBHT(4 %).	100
Figure 4.27	Module de Young de PELBD/ Cellulose (25 %) / PDC / PBHT.	100
Figure 4.28	Module de Young de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBCT1.	101
Figure 4.29	Module de Young de PELBD / Cellulose / PDC / PBCT1 (4 %).	102
Figure 4.30	Module de Young de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PBCT1.	102
Figure 4.31	Module de Young de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBCT2.	103
Figure 4.32	Module de Young de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBIT.	103
Figure 4.33	Module de Young de PELBD/Cellulose/PDC/PBIT(4 %).	104
Figure 4.34	Module de Young de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PBIT.	104
Figure 4.35	Module de Young des composites de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PB (4 %).	106
Figure 4.36	Module de Young des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC (0,04 %) / PB.	106
Figure 4.37	Module de Young des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PB.	107
Figure 4.38	Module de Young des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PB (4 %).	107
Figure 4.39	Le diagramme de Pareto de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à base de PBL.	110
Figure 4.40	Le diagramme de Pareto de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à base de PBHT.	110
Figure 4.41	Le diagramme de Pareto de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à base de PBCT1.	111
Figure 4.42	Le diagramme de Pareto de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à base de PBCT2.	111

Figure 4.43	Le diagramme de Pareto de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à base de PBIT.....	112
Figure 4.44	Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBL.....	113
Figure 4.45	Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC / PBL (4 %).	114
Figure 4.46	Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PBL	114
Figure 4.47	Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBHT.....	115
Figure 4.48	Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC / PBHT (4 %).	116
Figure 4.49	Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PBHT.....	116
Figure 4.50	Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBCT1.....	117
Figure 4.51	Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC / PBCT1 (4 %).	118
Figure 4.52	Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBCT2.....	118
Figure 4.53	Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBIT	119
Figure 4.54	Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC / PBIT (4 %).	119
Figure 4.55	Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PBIT	120
Figure 4.56	Contrainte au seuil d'écoulement des composites de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PB (4 %).	121
Figure 4.57	Contrainte au seuil d'écoulement des composites de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PB (4 %).	123

Figure 4.58	Contrainte au seuil d'écoulement des composites de PELBD / Cellulose (25 %)/ PDC (0,04 %) / PB.	124
Figure 4.59	Contrainte au seuil d'écoulement des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PB.	125
Figure 4.60	Contrainte au seuil d'écoulement des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PB (4 %).	125
Figure 4.61	Diagramme de Pareto de la ténacité des composites à base de PBL.	128
Figure 4.62	Diagramme de Pareto de la ténacité des composites à base de PBHT.	128
Figure 4.63	Diagramme de Pareto de la ténacité des composites à base de PBCT1.	129
Figure 4.64	Diagramme de Pareto de la ténacité des composites à base de PBCT2.	129
Figure 4.65	Diagramme de Pareto de la ténacité des composites à base de PBIT.	130
Figure 4.66	Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC(0.04 %)/ PBL.	131
Figure 4.67	Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC/ PBL (4 %).	132
Figure 4.68	Ténacité de PELBD/ Cellulose (25 %)/ PDC / PBL.	132
Figure 4.69	Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC (0,04 %)/ PBHT.	133
Figure 4.70	Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC/ PBHT (4 %).	133
Figure 4.71	Ténacité de PELBD/ Cellulose (25 %)/ PDC/ PBHT.	134
Figure 4.72	Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC (0,04 %)/ PBCT1.	134
Figure 4.73	Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC (0,04 %)/ PBCT2.	135
Figure 4.74	Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC (0,04 %)/ PBIT.	136
Figure 4.75	Ténacité des composites de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PB (4 %).	137
Figure 4.76	Ténacité des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC (0,04 %)/ PB.	137
Figure 4.77	Ténacité des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PB.	138
Figure 4.78	Ténacité des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PB (4 %).	138
Figure 4.79	Micrographie 200x du composite de PELBD / 42 % Cellulose / 4 % PBL / 0,04 % PDC.	142
Figure 4.80	Micrographie 1000x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBL/ 0,04 %PDC.	143

Figure 4.81	Micrographie 200x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBHT/ 0,04 %PDC.	143
Figure 4.82	Micrographie 1000x du composite de PELBD/ 42 % Cellulose / 4 %PBHT/ 0,04 %PDC.	144
Figure 4.83	Micrographie 200x du composite de PELBD / 42 % Cellulose / 4 %PBCT1/ 0,04 %PDC.....	144
Figure 4.84	Micrographie 1000x du composite de PELBD / 42 % Cellulose/ 4 %PBCT1 / 0,04 %PDC.....	145
Figure 4.85	Micrographie 2000x du composite de PELBD / 42 %Cellulose / 4 %PBCT1 / 0,04 %PDC, détail de la micrographie de la figure 4.84.	145
Figure 4.86	Micrographie 500x du composite de PELBD / 42 %Cellulose / 4 %PBCT1 / 0,04 %PDC.....	146
Figure 4.87	Micrographie 2000x du composite de PELBD / 42 %Cellulose / 4 %PBCT1 / 0,04 %PDC, détail de la micrographie de la figure 4.86.	146
Figure 4.88	Micrographie 200x du composite de PELBD / 42 %Cellulose / 4 %PBCT2/ 0,04 %PDC.....	147
Figure 4.89	Micrographie 1000x du composite de PELBD / 42 %Cellulose / 4 %PBCT2 / 0,04 %PDC.....	147
Figure 4.90	Micrographie 2000x du composite de PELBD / 42 %Cellulose / 4 %PBCT2 / 0,04 %PDC, détail de micrographie de figure 4.89.....	148
Figure 4.91	Micrographie 200x du composite de PELBD / 42 %Cellulose / 4 %PBIT / 0,04 %PDC.....	148
Figure 4.92	Micrographie 1000x du composite de PELBD / 42 %Cellulose / 4 %PBIT / 0,04 %PDC.....	149
Figure 4.93	Chaleur de réaction exothermique dégagée au cours d'un balayage isotherme à 170 °C pendant 10 min.	151
Figure 4.94	Types de réseaux : (■) réticulation en bout de la chaîne; (●) réticulation le long de la chaîne.	153
Figure 4.95	Chaleur de réaction exothermique dégagée après un balayage de 170 °C à 200 °C à raison de 10 °C/min.	153

Figure 4.96	Chaleur de réaction de réticulation thermique (exothermique) après un balayage de 250 °C à 450 °C à raison de 10 °C/min.....	154
Figure 4.97	Ensemble des données relatives aux chaleurs de réaction présentées sur les Figures 4.93 (A), 4.95 (B), et 4.96 (C).....	154
Figure 4.98	Résistance au choc des composites à base de cellulose (25 %) avec ou sans PDC (0,04 %).	158
Figure 4.99	Courbes de contrainte-déformation du PELBD pur et des mélanges de PBL et PBCT1 avec et sans PDC.....	159
Figure 4.100	Courbes de contrainte-déformation du PELBD pur et des mélanges de PBL et PBCT1 avec et sans PDC.....	161
Figure 4.101	Courbes de couple versus temps de PELBD pur, de mélange de PELBD/PDC et de leur composite à base de cellulose.	163
Figure 4.102	Courbes de couple versus temps du PELBD pur, du mélange de PELBD/PDC et de leur mélange avec PBL.....	164
Figure 4.103	Courbes de couple versus temps de PELBD pur, de mélange de PELBD/PDC et de leur mélange avec PBCT1.	165
Figure 4.104	Courbes de couple versus temps des composites à base de cellulose sans et avec PDC et/ou PBL.	166
Figure 4.105	Courbes de couple versus temps des composites à base de cellulose sans et avec PDC et/ou PBCT1.....	167
Figure 4.106	Courbes de tan (δ) versus température de PELBD pur et ses mélanges avec PBL et PDC.....	169
Figure 4.107	Courbes de tan (δ) versus température de PELBD pur et ses mélanges avec PBCT1 et PDC.....	170
Figure 4.108	Courbes de tan (δ) versus température des composites de cellulose avec PELBD, PELBD/PDC et PELBD/PBL et PELBD/PDC/PBL.	172
Figure 4.109	Courbes de tan (δ) versus température des composites de cellulose avec PELBD, PELBD/PDC et PELBD/PBCT1 et PELBD/PDC/PBCT1.	173
Figure 4.110	Micrographie 100x du mélange de PELBD/ 4 %PBL.	175
Figure 4.111	Micrographie 100x du mélange de PELBD/ 4 %PBCT1.....	175
Figure 4.112	Micrographie 3000x du mélange de PELBD/ 4 %PBCT1.....	176

Figure 4.113 Micrographie 100x du mélange de PELBD/ 4 %PBL/ 0,04 %PDC.....	176
Figure 4.114 Micrographie 100x du mélange de PELBD/ 4 %PBCT1/ 0,04 %PDC.	177
Figure 4.115 Micrographie 1000x du mélange de PELBD/ 4 %PBCT1 / 0,04 %PDC...	177
Figure 4.116 Micrographie 10000x du mélange de PELBD / 4 %PBCT1 / 0,04 %PDC.	178
Figure 4.117 Micrographie 5000x du composite de PELBD / 25 % Cellulose / 4 %PBCT1.....	178
Figure 4.118 Micrographie 5000 x du composite de PELBD / 25 % Cellulose / 4 %PBCT1 / PDC.....	179
Figure 4.119 Micrographie 5000 x du composite de PELBD / 25 % Cellulose / 4 % PBCT1 / PDC.....	179
Figure 4.120 Micrographie 1000x du composite de PELBD/ 25 %Cellulose/ 4 %PBL.	180
Figure 4.121 Micrographie 5000x du composite de PELBD / 25 %Cellulose / 4 %PBL.	180
Figure 4.122 Micrographie 1000x du composite de PELBD / 25 % Cellulose / 4 % PBL / 0,04 % PDC.	181
Figure 4.123 Micrographie 5000x du composite de PELBD/ 25 % Cellulose / 4 % PBL / 0,04 % PDC.	181
Figure 4.124 Photo des éprouvettes du composite de référence PELBD / C (25 %) des composites de PELBD/C(25 %)/PB(4 %).	185
Figure 4.125 Photo des éprouvettes du composite de référence PELBD/C(25 %)/PDC(0,04 %) des composites de PELBD / C (25 %) / PDC (0,04 %)/PB (4 %).	185
Figure 4.126 Micrographie des surfaces fracture des composites avec un grossissement de 200 x.....	186
Figure 4.127 Courbes de tan (δ) versus température des composites de cellulose avec PELBD, PELBD/PDC et PELBD/PBHT et PELBD/PDC/PBHT.....	188
Figure 4.128 Micrographie du composite de PELBD / C(25 %) / PBCT1 (4 %) avec un grossissement de 2000x.	190
Figure 4.129 Détail de la micrographie précédente avec un grossissement de 2000x.	191

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AM	anhydride maléique
ABS	acrylobutadiène styrène
BIIR	caoutchouc modifié avec radicaux bromobutyle
BNCT	copolymère polybutadiène-acrylonitrile liquide avec groupement carboxyle terminal
C	couple
CCD	plan composite central
CPE	polyéthylène chloré,
CT	couple total
DMM	distribution des masses moléculaires
DMTA	analyse dynamique thermique mécanique
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
EPDM	terpolymère éthylène-propylène-diène
EPDM-MA	terpolymère éthylène-propylène-diène modifié avec anhydride maléique
EVA	copolymère éthylène-acétate de vinyle
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
\overline{M}_n	masse moléculaire moyenne en nombre
\overline{M}_w	masse moléculaire moyenne en poids
NBR	élastomère liquide de butadiène-acrylonitrile
PB	polybutadiène
PBHT	polybutadiène avec groupement hydroxyle terminal
PBIT	polybutadiène avec groupement isocyanate terminal
PBL	polybutadiène liquide
PBCT	polybutadiène avec groupement carboxylique terminal
PDC	peroxyde de di-cumyle
PEBD	polyéthylène de basse densité
PELBD	polyéthylène linéaire de basse densité
PEHD	polyéthylène de haute densité
PIB	polyisobutylène

PMPPIC	poly [(polyphénolisocyanate) méthylène]
PP	polypropylène
PPB	polypropylène modifié par (N,3-maléimidophényl) maléimide
PPM	copolymère du polypropylène et de l'anhydride maléique
PS	polystyrène
SEBS	styrène-éthylène-butadiène-styrène
SEBS-MA	styrène-éthylène-butadiène-styrène modifié avec anhydride maléique
TPO	élastomère thermoplastique éthylène/propylène

LISTE DES SYMBOLES

$[\cdot]$	concentration du radical lié
α	point axial
δ	angle de déphasage ou angle de perte
ε_0	amplitude
ε_m	déformation maximale
ϕ_m	fraction en volume de la matrice
ϕ_{\max}	fraction de remplissage maximal du renfort
ϕ_{\max}^*	fraction de remplissage maximum du renfort selon la surface spécifique
ϕ_r	fraction en volume du renfort
ν	coefficient de Poisson
ρ_r	densité spécifique du renfort
σ_y	contrainte au seuil d'écoulement du composite
σ_{y0}	contrainte au seuil d'écoulement du polymère sans renfort
σ_{yi}	contrainte au seuil d'écoulement du composite à l'interphase
a	épaisseur d'éprouvette
A	aire de la section transversale de l'échantillon
A_0	aire de la section transversale initiale
A_r	surface spécifique du renfort
b	largeur d'éprouvette
B	paramètre qui caractérise le transfert de tension à la phase dispersée.
CSE	contrainte au seuil d'écoulement
D	début de la réticulation
D_0	distance initiale entre repères
d_j	différence entre les valeurs maximale et minimale du paramètre j en valeur réelle.
dl	degrés de liberté

D_m	distance mesurée entre les repères à un moment donné
E_F	énergie pour fracturer l'échantillon
E_r	énergie au point de rupture
E_{se}	énergie au seuil d'écoulement
f	fonctionnalité
f_j	valeur réelle du paramètre j
$\overline{f_j}$	valeur réelle moyenne du paramètre j
F_c	rapport F critique
F_{maj}	rapport F dû au manque d'ajustement
F_{mod}	rapport F du modèle
G'	module de cisaillement dynamique
G''	module de cisaillement de perte
G^*	module complexe
I	épaisseur de l'interphase
K	nombre de facteurs
K_E	coefficient généralisé de Einstein
K_v	facteur de réduction
M	point moyen
M_c	module du composite
M_m	module de la matrice
M_r	modules du composite, de la matrice et du renfort.
MSE	moyenne au carré de la somme des erreurs
MS_{PE}	valeur de la moyenne au carré de la somme des pures erreurs
MSR	moyenne au carré de la somme des régressions
MY	module de Young
N	nombre total d'observations
n	nombre de points d'observation différents
n_a	nombre de points axiaux
n_c	nombre de points centraux
n_F	nombre d'essais dans le plan factoriel
n_p	nombre de paramètres

p	niveau de probabilité
P	pic de charge
R	point de réticulation maximum
R^2	coefficient de régression au carré
R^2_a	coefficient de régression ajusté au carré
RC	résistance au choc-traction
rl	réplique de l'observation au point l
tr	temps de réticulation;
ts	temps de stabilisation;
S	point de stabilité
SSE	somme des erreurs au carré
SS_{LOF}	somme des manques d'ajustement au carré
SS_{PE}	somme des pures erreurs au carré
SSR	somme des régressions au carré
SST	somme totale au carré
t	temps
T	ténacité
$\tan \delta$	tangente de l'angle de perte
T_g	température de transition vitreuse
x_j	valeur codifiée du paramètre j
\bar{Y}	réponse moyenne
\hat{Y}	réponse prédite
w	fréquence de sollicitation
W	charge

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

1.1 Composites de polymère thermoplastique avec fibres de cellulose

Les polymères ont un trop faible module d'élasticité pour certaines applications d'ingénierie. On utilise donc de plus en plus des agents de renforcement tels que : carbonate de calcium, talc, mica et fibre de verre, afin d'augmenter la rigidité des polymères. Ce qui permet d'obtenir un matériau plus robuste et moins cher. Woodhams et coll. [1] ont montré que les composites de pâte de bois mou ont un rapport entre la rigidité et le poids qui est égal ou supérieur à celui de la majeure partie des matériaux traditionnellement utilisés dans la construction civile, tels que l'acier, l'aluminium, les composites de fibre de verre ou le plastique renforcé par talc. Les composites thermoplastiques à base de fibres de cellulose ont plusieurs avantages par rapport à ceux qui comportent un renfort inorganique [2]:

- densité plus faible;
- source renouvelable;
- coût moins élevé que certains renforts inorganiques tels que la fibre de verre;
- faible abrasion de l'équipement de fabrication du composite.

On peut comparer le comportement mécanique des composites de fibre de bois et ceux obtenus à partir de mica, de talc, et de fibre de verre en prenant comme référence la matrice, tel qu'illustré à la Figure 1.1. On voit que les propriétés des composites à 40 % de fibre de bois sont comparables à celles des composites de fibre de verre.

De façon générale, à l'instar des composites qui contiennent un agent de renforcement inorganique [3], le matériau composite thermoplastique de cellulose montre une augmentation importante du module d'élasticité avec la quantité de cellulose ajoutée, par rapport à la matrice de polymère. Néanmoins, l'élongation à la rupture, et la résistance au choc décroissent considérablement. C'est d'ailleurs sur la perte de résistance au choc et de l'élongation à la rupture des composites de cellulose que porte ce travail de recherche. Pour illustrer ce problème, quelques données préliminaires sont présentées à la Figure 1.2.

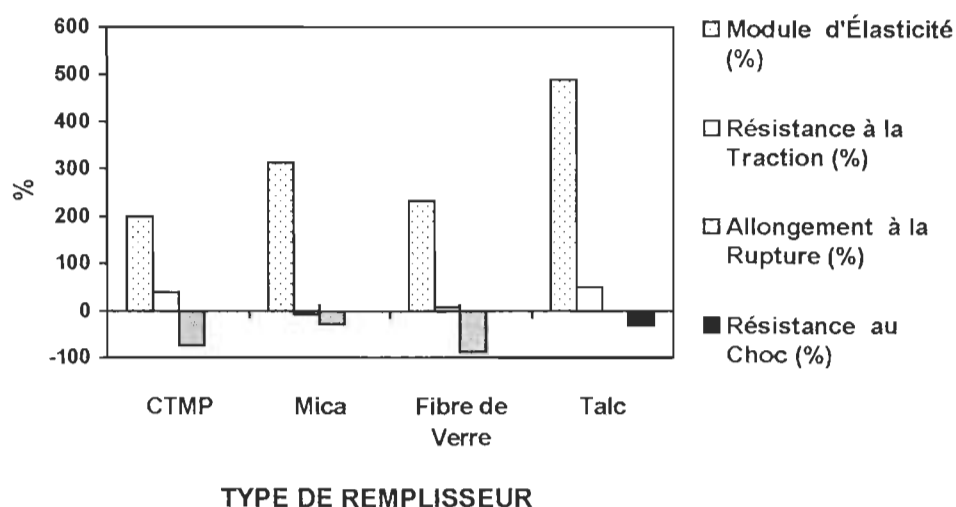


Figure 1.1 Assemblage des données de Woodhams [1] et coll. et Raj et coll. [4] de composites de polyéthylène avec 40 % de remplisseur.

Tout comme pour d'autres renforts, une certaine augmentation de l'adhésion à la matrice de polymère est un préalable nécessaire à l'utilisation du procédé d'optimisation des propriétés, et c'est là que se trouve le principal problème relié aux composites de fibres de cellulose. L'interface entre le polymère hydrophobe et la fibre hydrophile présente une adhésion faible. Pendant le mélange de ces deux composants, les fibres tendent à s'agglomérer, à cause de la grande quantité de liaisons hydrogène intermoléculaires. Normalement, la modification de l'interface renfort/matrice est obtenue par l'incorporation de divers adjuvants ou agents couplants [5]. Heureusement, la fibre de cellulose a l'avantage d'avoir une surface modifiable. Divers types de traitements chimiques et physico-chimiques ont été étudiés pour modifier les propriétés des composites de fibres de cellulose, quelques exemples sont présentés dans la section 1.1.1.

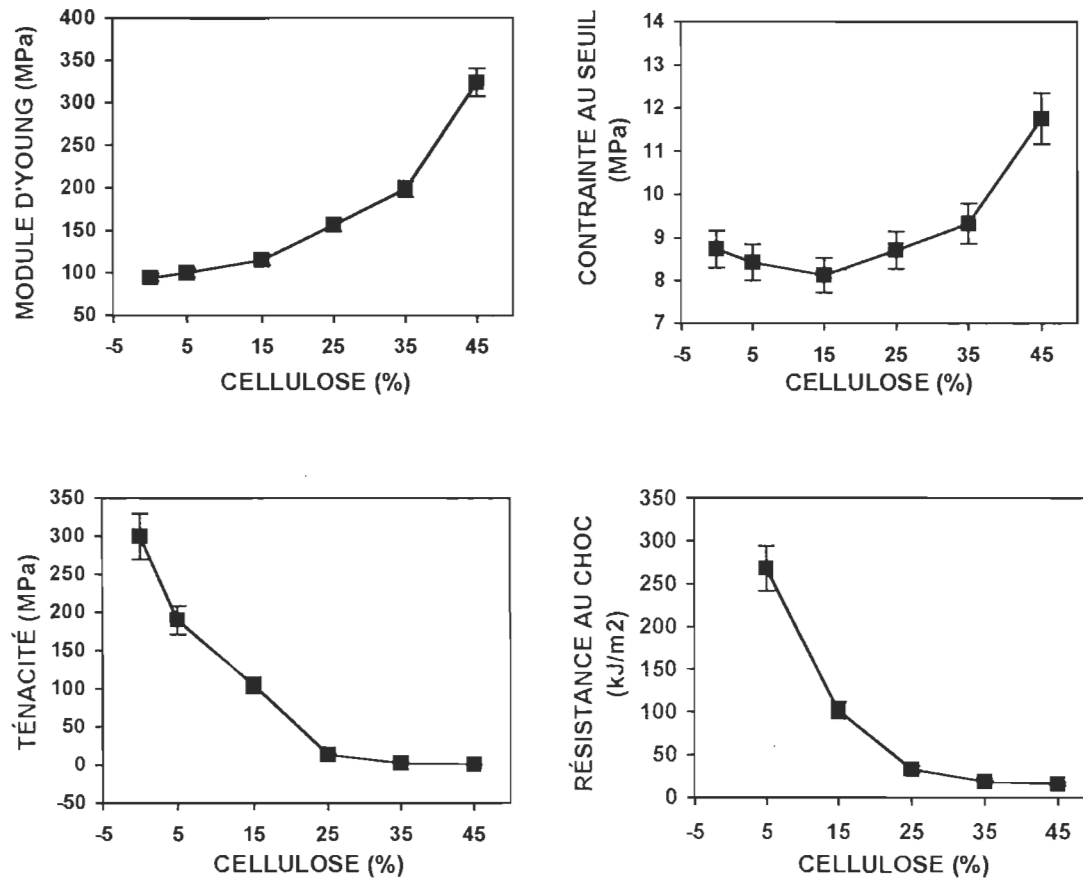


Figure 1.2 Ensemble des propriétés mécaniques des composites de PELBD / Cellulose.

1.1.1 Traitements des fibres de cellulose

Diverses études ont été réalisées pour améliorer la dispersion de la fibre dans le composite, décroître l'endommagement subi par les fibres pendant la fabrication du composite, et surtout, augmenter son adhésion à la matrice de polymère. Les produits chimiques les plus employés sont : le silane, poly[(polyphénolisocyanate) méthylène] (PMPPIC), l'anhydride maléique et le copolymère greffé du polypropylène et de l'anhydride maléique (PPM). Les méthodes de préparation ont été également diversifiées : imprégnation, greffage et revêtement. On compare ici quelques traitements et agents couplants appliqués au composite de fibre de bois et polyéthylène (Figure 1.3) par le groupe de recherche du Dr Kokta.

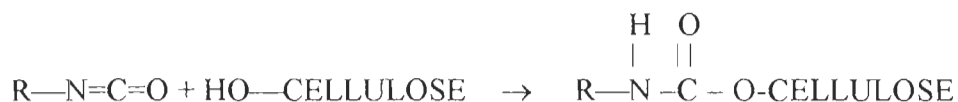
Le terme imprégnation signifie dépôt du polymère en solution sur la fibre. L'imprégnation des fibres de bois par PELBD crée un certain effet positif sur la contrainte et l'allongement du composite, mais elle affaiblit de façon importante le module d'élasticité, par comparaison à la fibre non traitée. Comme il n'y a pas de liaison chimique entre le polymère déposé et la fibre, cette méthode ne produit pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques [6].

Le composite de fibres de bois traitées avec 4 % de silane a eu un gain plus important d'élongation que celui des fibres traitées par l'imprégnation (Figure 1.3), selon l'étude faite par Beshay et coll., qui ont comparé ces deux traitements [6]. Cependant, Raj et coll. [7] ont trouvé une certaine augmentation de la rigidité du composite, mais non de l'élongation avec l'utilisation de silane et de peroxyde de di-cumyle. L'agent couplant peut être représenté par $R-R_1-Si-X_3$. Le X est alors un groupement alkoxy hydrolysable, R est un groupement organique (vinyle, méthacryle, amine) et R_1 est un groupement aliphatique. Pendant le traitement de la fibre, le silane est hydrolysé pour former le silanol, $-Si(OH)_3$. Le silanol peut former une liaison covalente ou une liaison hydrogène avec le groupement OH de la cellulose. La réaction suivante du groupement organique fonctionnel avec le polymère, à travers une réticulation provoquée thermiquement par la présence de peroxyde, conduit à une liaison entre la fibre et le polymère. Beshay [8] a encore décrit dans un brevet le traitement des fibres de cellulose avec le silane, l'anhydride maléique et le peroxyde de di-cumyle en solution d'acétone, comme un procédé effectif pour le greffage ou le revêtement des fibres.

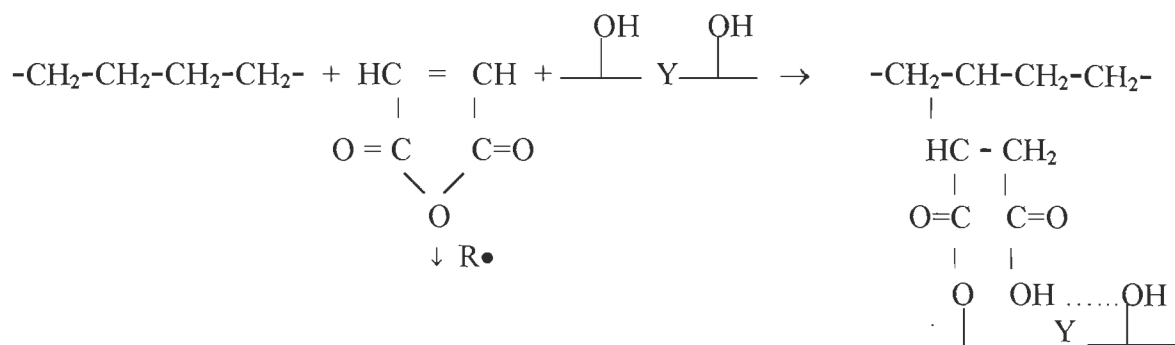
Le terme greffage signifie ici la formation de liaisons covalentes entre les molécules de cellulose, les agents de liaison et la matrice de polymère, par l'effet d'un catalyseur spécifique ou par l'utilisation d'un procédé mettant en jeu des radicaux libres [9]. La propriété mécanique d'allongement du composite de fibre de bois greffé avec PELBD en présence d'un amorceur [6] est supérieure à tous les autres traitements présentés à la Figure 1.3. Toutefois, le traitement des fibres de bois par greffage produit un composite ayant un module d'élasticité inférieur au traitement par imprégnation, ou avec silane ou sans traitement. Par contre, la résistance à la traction du composite avec fibres de bois

greffées est supérieure à ces deux traitements. Ce qui nous indique une adhésion entre la fibre et la matrice.

Le revêtement de fibres de bois avec 9 % de PMPPIC et 10 % de Polyéthylène (PE) apporte une augmentation plus modeste de l'élongation, avec des gains de résistance à la traction et du module d'élasticité [10]. Une quantité moindre de 3 % de PMPPIC et de 5 % de PE diminue l'élongation par rapport à la référence. Cependant cette quantité est suffisante pour maintenir les gains de résistance à la traction et de module [11]. Dans un autre travail du même groupe, les fibres de bois traitées uniquement avec PMPPIC n'ont pratiquement pas apporté d'altération de l'allongement par rapport à la référence, par contre l'influence sur l'augmentation de la résistance à la traction était nette. Cette amélioration de la résistance à la traction indique une bonne compatibilité entre la fibre et le polymère. Le groupement -N=C=O du polyisocyanate est hautement réactif envers le groupement -OH de la cellulose formant une liaison covalente du type uréthanique [12].



En ce qui concerne le traitement de la fibre avec l'anhydride maléique (AM), la présence d'un peroxyde organique est essentielle à l'efficacité du traitement. L'utilisation d'anhydride maléique comme agent couplant pour des composites de polyéthylène et cellulose a été décrite par Gaylord [13]. Le polyéthylène et la cellulose sont liés par l'intermédiaire de l'anhydride maléique, en présence d'un amorceur par voie radicalaire. On produit ainsi un copolymère à blocs qui contient un pont demi-ester acide succinique entre les parties de la cellulose et du polyéthylène. Le polyéthylène devient, de cette façon, une chaîne latérale de la cellulose. Les réactions qui ont lieu peuvent être représentées comme suit:



Où

$\text{R}\bullet$ = radicaux libres

Y = molécule de cellulose résiduelle

Raj et Kokta [14] ont déposé un brevet sur un prétraitement des fibres de cellulose ou de bois contenant de 0 à 6 % (du poids de la fibre) d'anhydride maléique et de 0 à 1 % (du poids de la fibre) de peroxyde de di-cumyle et de 0 à 5 % (du poids de la fibre) de PEHD. Les résultats sont présentés à la Figure 1.3. Le prétraitement permet un gain de l'allongement du composite, ainsi que de la résistance à la traction, en gardant la valeur du module de Young. En fait, une quantité minimale de 0,025 % de peroxyde sans AM est suffisante pour augmenter de façon significative la résistance à la contrainte [15].

En comparant les divers traitements, on constate la supériorité du greffage, par contre il y a une perte de module. Le revêtement de polyéthylène et PMPPIC a montré un gain de l'allongement et du module. Le revêtement avec anhydride maléique a également contribué à une augmentation de l'allongement sans grande perte de module d'élasticité. Ces résultats ont amené Sain et Kokta [16] à supposer qu'il doit y avoir des liaisons chimiques entre la fibre et la matrice, préférentiellement dans la zone d'interface de la fibre de bois et de la matrice pour satisfaire des exigences mécaniques à l'obtention d'un composite utile.

Nous avons choisi dans ce travail d'utiliser un amorceur pour promouvoir des réactions de pontage entre la fibre et la matrice, dans le but d'augmenter leur adhésion. Ce qui devrait permettre, par conséquent, une transmission de la charge de la matrice à la fibre.

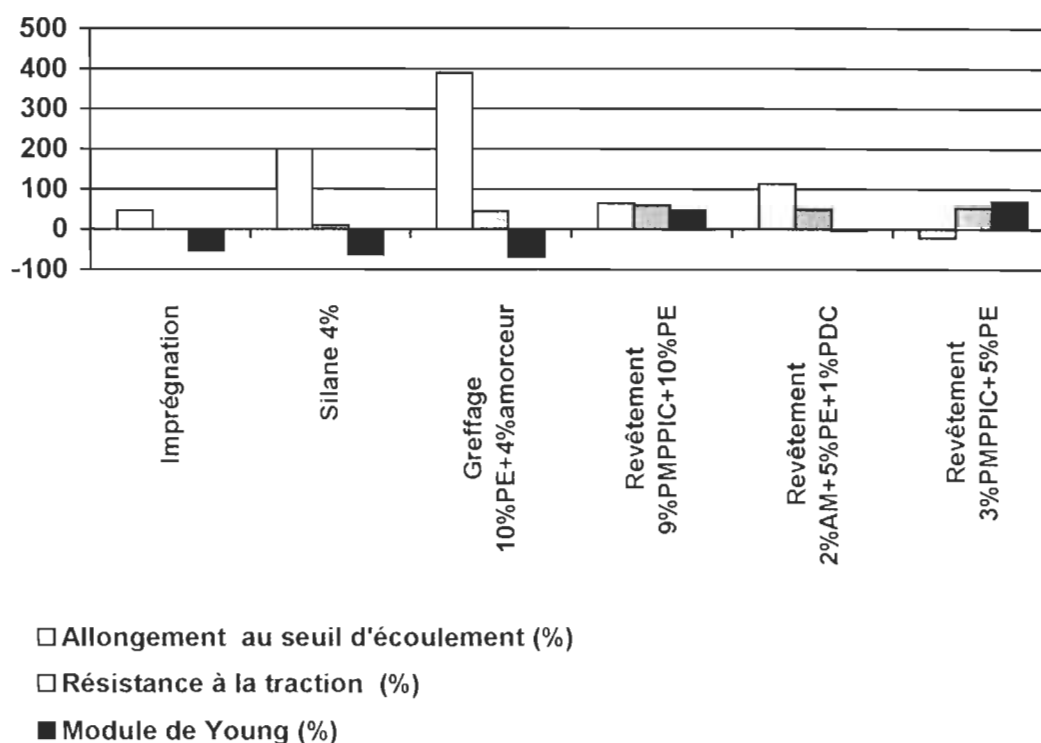


Figure 1.3 Comparaison entre les traitements et les agents utilisés dans les composites de polyéthylène à 30 % de fibres de bois [6, 10, 11, 14].

Plusieurs recherches [6-16] ont été faites pour améliorer l'adhésion entre la fibre et la matrice dans le but d'augmenter la résistance mécanique. Un autre domaine de recherche développé pour les polymères fragiles et les composites renforcés par charge inorganique, mais très peu exploitée pour les fibres de bois, comprend la modification de la matrice par l'ajout d'un agent modifiant au choc, tel que des élastomères.

1.1.2 Modifiants au choc

Une des méthodes développées qui a eu le plus de succès pour modifier la ténacité des polymères fragiles, tel que le polystyrène, consiste à incorporer une certaine quantité de caoutchouc au composite. Dans cette fabrication, une petite proportion de caoutchouc de 5 à 20 % est ajoutée sous forme de phase dispersée dans le plastique rigide. Le composite résultant a une résistance à la fracture et une elongation à la rupture plus

élevées que celles du polymère original. Toutefois, une perte de module et de résistance à la traction est inévitable [17].

On peut mentionner Dalvag et coll. [5] pour leur travail avec divers élastomères en tant qu'adjuvants dans les composites, où des fibres de cellulose ou de bois ont été incorporées aux matrices de polypropylène (PP) et de polyéthylène de haute densité (PEHD). Les élastomères étudiés ont été les suivants : copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA), polyéthylène chloré (CPE), polyisobutylène (PIB), élastomère thermoplastique éthylène/propylène (TPO), polyéthylène modifié avec un ionomère (Surlyn) et élastomère liquide de butadiène-acrylonitrile (NBR). L'ajout d'élastomère en tant qu'adjuvant a augmenté la résistance au choc dans la plupart des échantillons. Les résultats obtenus avec les fibres de cellulose ont été meilleurs qu'avec les fibres de bois. La Figure 1.4 résume les résultats obtenus par Dalvag et coll. pour les composites de PEHD/fibre de cellulose à 30 %. Parmi les élastomères, les meilleurs résultats ont été obtenus avec le NBR. Des résultats relativement satisfaisants ont également été obtenus avec Surlyn et EVA dans PEHD. Par contre, le NBR a présenté le plus mauvais résultat de module et de résistance à la traction. D'autre part, les élastomères en tant qu'adjuvants n'ont pas agi comme des agents dispersants. Par exemple, la dispersion des fibres mélangées avec Surlyn a été moins bonne que la référence.

En utilisant cette même approche, Sain et coll. [18] ont utilisé du EVA, du caoutchouc modifié avec des radicaux bromobutyle (BIIR) et du CPE comme agents modifiants au choc des composites de PP chargé avec poudre de bois. Les chercheurs ont étudié l'influence de modifiants d'interface, tels que polypropylène maléique (PPM) et polypropylène modifié par (N,3-maléimidophényl)maléimide (PPB) à une concentration fixe de 5 % en poids. Le PPM a été un modifiant d'interface plus effectif que le PPB. La présence de PPM a apporté une augmentation du module d'élasticité et une diminution de la ténacité en fonction de la charge de façon moins importante que le composite de départ. Le revêtement des fibres par les élastomères, a pour sa part permis une petite augmentation de l'élongation et n'a presque pas influencé la résistance à la traction et le module de Young.

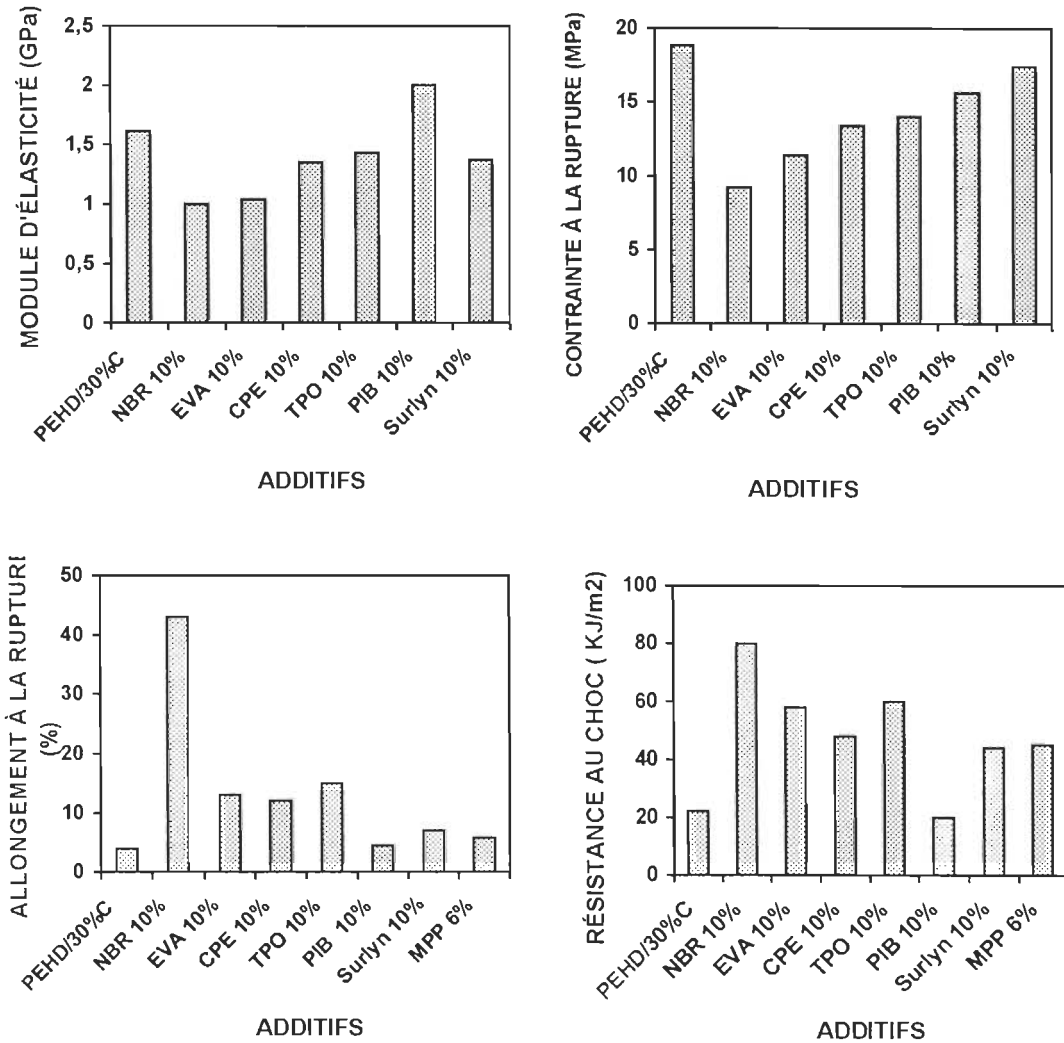


Figure 1.4 Résultats obtenus par Dalvag et coll. [5].

Récemment, Oksman et coll. ont utilisé les polymères à bloc de SBS styrène-butadiène-styrène [19] et styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS) modifié avec l'anhydride maléique (SEBS-MA) [20, 21] pour augmenter la compatibilité entre la fibre de bois et le polyéthylène de basse densité (PEBD). En utilisant SBS à une concentration de 5phr, les auteurs ont obtenu une augmentation de la résistance à la traction et de l'élongation. Pour les composites avec SEBS-MA, il y a eu une augmentation de la résistance au choc et de l'élongation à la rupture avec la concentration de l'élastomère. Le maximum de ténacité a été atteint à la concentration de 10 % de SEBS-MA. Une augmentation de la résistance à la traction a également été obtenue jusqu'à une concentration maximale de 4 %, mais le module a toujours décroît. Oksman et Clemons [22] ont encore étudié les

propriétés mécaniques et les morphologies des composites de polypropylène renforcé avec fibres de bois en fonction des agents modifiants au choc suivants : terpolymère éthylène/propylène/diène (EPDM), EPDM modifié avec anhydride maléique (EPDM-MA) et SEBS-MA. Le Polypropylène maléique (PPM) a été utilisé comme agent couplant. Les microstructures rencontrées sont montrées à la Figure 1.5. Selon les auteurs, les représentations (a) et (c) ne démontrent aucune adhésion entre la fibre et la matrice, (b) présente une adhésion et (d)-(f) présentent une interphase autour de la fibre. Tous les modifiants au choc ont augmenté la résistance au choc, surtout les maléiques modifiés, en raison de l'interphase formée entre les fibres et la cellulose, qui réduit la concentration de contrainte à l'interface. De plus, la présence du modifiant a pour conséquence une diminution du module d'élasticité du composite. Le PPM n'a pas affecté la résistance au choc, mais il a eu une influence négative sur l'élongation, et une positive sur la résistance à la traction. L'utilisation PPM (MAPP) avec les modifiants au choc n'a pas apporté de modification significative sur les propriétés. Aucun mécanisme de ténacité n'a été suggéré.

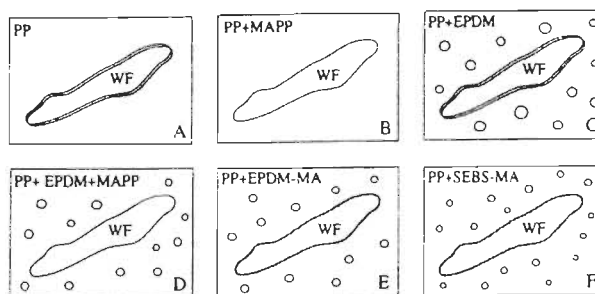


Figure 1.5 Représentation schématique des composites de PP et fibres de bois (40 %) avec modifiants au choc (10 %) et agent couplant (2 % de PPMA) [22].

1.2 Problématique

La construction civile est aujourd'hui le plus gros marché des composites à base de fibres naturelles aux É.-U.. D'après Clemons [23] il se divise en balcon (50 %) et portes/fenêtres (22 %). On peut encore souligner l'application dans l'industrie automobile qui correspond à 14 % du marché. Des applications structurales sont toujours plus exigeantes pour les composites thermoplastiques à base de fibres de cellulose. Les

produits composites doivent supporter la charge prévue avec une faible probabilité d'endommagement et rupture en gardant une rigidité élevée [24]. Les fibres de bois ont des performances comparables aux charges inorganiques [1], et telles qu'elles ont les mêmes limitations par rapport à la résistance au choc et l'allongement à la rupture, Figure 1.1. De cette façon, des fractures prématurées peuvent avoir lieu à des concentrations importantes de charge. Actuellement, les équipements industriels disponibles sur le marché sont capables de produire des profils pour fenêtres avec une concentration de cellulose atteignant 70 % [25]. Ceci exige des compositions de fibres de bois mélangées avec des thermoplastiques de plus en plus spécifiques.

Le PELBD est considéré comme un polymère ayant une très grande résistance au choc, car la température de transition ductile-fragile des échantillons non entaillés est d'environ -94°C . Cependant, cette température de transition au choc (impact transition temperature, ITT) est sensible à la présence d'entaille, à l'ajout d'additifs, et à la vitesse de refroidissement des éprouvettes [26]. En général, cette température de transition est attribuée à la compétition entre le mécanisme de fracture fragile, tel que le craquelage, et le mécanisme ductile, tel que le mécanisme de déformation par cisaillement. Le mécanisme de fracture fragile tend à être favorisé par la réduction de la température d'essai, l'augmentation du taux de déformation, ou de l'épaisseur de l'éprouvette, la diminution de l'angle d'entaille, et le traitement thermique des polymères [69]. Dans notre cas, la fragilité des composites a été causée par l'ajout de la cellulose.

Les traitements des fibres de bois ont contribué à l'augmentation de la résistance à la traction, qui est normalement associée à une amélioration de l'adhésion entre la fibre et la matrice. Toutefois, ceci ne signifie pas une augmentation de la résistance au choc. Pour utiliser des concentrations élevées de charge, il faut garantir une résistance élevée à la fracture, en utilisant des agents modifiants au choc. Nous devons intensifier la recherche sur les composites de fibres de bois vers l'obtention des composites tenaces. **Le travail de recherche que nous avons développé s'inscrit dans cette optique.**

Les bons résultats du liquide élastomère butadiène-acrylonitrile (NBR) nous ont encouragé à utiliser le polybutadiène de faible masse moléculaire comme modifiant au choc.

L'originalité de la recherche a porté sur l'influence de polybutadiènes liquides avec différents groupements terminaux sur le mécanisme de ténacité. Notre travail se distingue également par l'utilisation de peroxyde de di-cumyle ensemble avec le polybutadiène liquide. On a envisagé la possibilité d'augmenter la résistance au choc en même temps que la compatibilité entre la matrice de polyéthylène et les fibres, en profitant de la proximité des paramètres de solubilité du polybutadiène ($\delta=8,4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) du polyéthylène ($\delta=7,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) [27], ainsi que de la possibilité de réaction chimique mettant en jeu les groupements terminaux (réaction d'extension) et la double liaison (réaction de pontage).

1.3 Objectifs principaux

Le premier objectif a été d'élucider les facteurs qui régissent le comportement mécanique des composites thermoplastiques à base de cellulose, lorsque polybutadiène de faible masse moléculaire est utilisé comme modifiants au choc, et le peroxyde de di-cumyle (PDC) comme agent de pontage. On a fait également une étude comparative des comportements mécaniques des composites selon le type de groupement terminal du polybutadiène liquide.

Après l'analyse initiale, on a choisi, parmi les 5 polybutadiènes liquides étudiés, les deux plus représentatifs pour analyser la rhéologie et la morphologie des mélanges et des composites. L'objectif, dans cette étape, a été de rattacher les propriétés mécaniques et la morphologie des composites au mécanisme de fracture.

1.4 Approche de recherche ou méthodologie

Les principales étapes constituant notre approche de recherche se définissent comme suit :

Première étape :

- 1 - Détermination des paramètres qui ont une influence sur les propriétés mécaniques.
 - 1.1 - Analyse des modèles mathématiques des propriétés mécaniques obtenus à l'aide d'un plan composite central;
 - 1.2 - Comparer les composites en fonction du polybutadiène utilisé à des composites de références;
 - 1.3 - Comparer le modèle obtenu aux modèles théoriques rencontrés dans la littérature.
- 2 - Analyse de la réactivité des polybutadiènes par rapport au peroxyde de di-cumyle (PDC)
 - 2.1 - Déterminer la réactivité des polybutadiènes en présence de PDC.
 - 2.2 - Déterminer la proportion d'isomères dans les polybutadiènes avant et après réaction avec le PDC.
- 3 - Analyse de la surface fracturée des composites.

Deuxième étape :

- 1 - Comparer le comportement mécanique des composites avec des mélanges;
- 2 - Comparer les comportements rhéologiques du matériaux fondu et détecter des réactions chimiques ;
- 3 - Analyse de la morphologie des mélanges et des composites.

CHAPITRE 2 - REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Les composants du composite

2.1.1 Cellulose

2.1.1.1 Structure moléculaire

La cellulose est généralement considérée comme un polymère linéaire composé d'unités de D-anhydroglucopyranose rattachées les unes aux autres par des liens β -1,4-glucosidique, Figure 2.1.

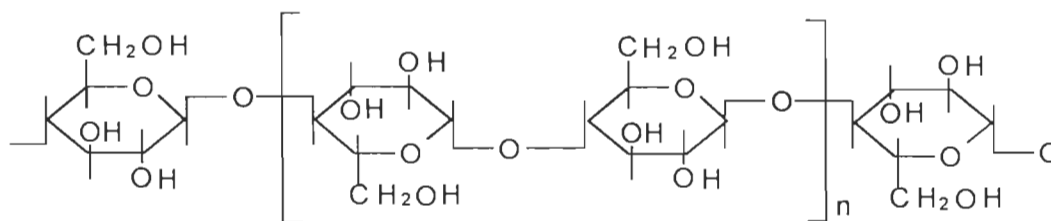


Figure 2.1 Structure chimique de la cellulose.

Les groupements alcools primaires et secondaires de la cellulose réagissent de la même façon que les substances chimiques simples de constitution similaire. Ils peuvent donc être oxydés, estérifiés, puis convertis en éther. Ils sont également beaucoup plus compliqués que les substances simples, car les réactions ont lieu presque toujours dans un milieu hétérogène. L'hétérogénéité doit être considérée sur deux niveaux. En premier lieu, la cellulose elle-même est hétérogène par nature; certaines fractions de ses fibrilles constituantes présentent différents degrés d'accessibilité aux mêmes réactifs. Par conséquent, dès qu'une quelconque réaction est inférieure à 100 %, il est certain que le produit n'est pas uniforme [28]

La cellulose réagit comme un polyalcool (ou polyol) avec un groupement hydroxyle primaire et deux autres secondaires par unité de glucose. La réactivité relative des groupements hydroxyles est attribuée à la participation des liaisons hydrogène, qui, comme les forces dispersives de façon générale, est déterminée par la proximité des atomes voisins [29]. La réactivité relative des groupements hydroxyles dans la cellulose

varie d'une réaction à l'autre. Cependant, fréquemment, l'ordre est $\text{OH-6} \geq \text{OH-2} > \text{OH-3}$ [28].

Les réactions de la cellulose peuvent être divisées en deux principaux types: celles où les groupements hydroxyles participent et celles au cours desquelles a lieu la dégradation des chaînes moléculaires. Le premier inclut les réactions de:

- Estérification: nitration, acétylation et xanthation;
- Éthérification: alkylation et benzoxylation;
- Substitution de $-\text{OH}$ par $-\text{NH}_2$ et radicaux halogénés;
- Substitution de $-\text{H}$ sur $-\text{OH}$ par Na .
- Oxydation de $-\text{CH}_2\text{OH}$ donnant $-\text{COOH}$;
- Oxydation des groupements $-\text{OH}$ secondaires donnant des aldéhydes et des carboxyles

Parmi les réactions de dégradation, l'hydrolyse des liaisons β -glucosidiques et l'oxydation sont les plus importantes. La coupure hydrolytique a lieu en présence des acides, tandis que l'oxydation peut se produire dans un milieu acide, alcalin ou neutre [29]

2.1.1.2 Structure physique

Dans la pâte de bois, on estime que 55 % [30] de la cellulose est cristallisée, le reste étant à l'état amorphe. Chacun de ces deux états influe d'une façon particulière sur les propriétés de la cellulose. La force est associée au caractère cristallin de la cellulose et la réactivité à son caractère amorphe. En effet, les parties amorphes étant plus accessibles, elles sont facilement gonflées et déformées par l'introduction de molécules, de solvants ou de réactifs. Par contre, les zones cristallines, qui sont plus serrées, sont plus stables et résistent mieux à la pénétration des solvants ou des réactifs.

Il est habituel d'utiliser l'expression cellulose I pour désigner le polymère naturel, tel qu'il se trouve dans la plante (coton, bois); l'appellation cellulose II a été retenue pour identifier toute cellulose dont la structure physique a été modifiée. Les chaînes moléculaires de la cellulose I sont orientées dans une même direction: elles sont

parallèles, Figure 2.2. Par ailleurs, on croit qu'il existe deux liens hydrogène à l'intérieur même de chaque chaîne cellulosique, l'un reliant l'O attaché au C6 d'une unité d'anhydroglucose au H du OH- fixé au C2 de l'unité adjacente, et l'autre se situant entre le -OH du C3 et l'oxygène du cycle pyranose.

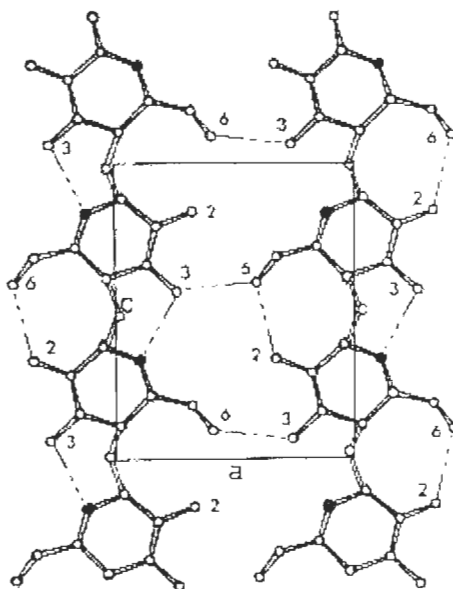


Figure 2.2 Structure moléculaire de la cellulose I [31].

Cependant, dans le cas de la cellulose II, les unités d'anhydroglucose des chaînes subissent une certaine rotation, ayant pour effet de rapprocher suffisamment les molécules pour établir des liens hydrogène entre les couches moléculaires. Suivant cette approche, la cellulose II jouit d'une plus grande stabilité structurale que la cellulose I en raison de la présence de liens d'hydrogène entre les couches moléculaires [31].

2.1.2 Polyéthylène linéaire de basse densité (PELBD)

À l'instar du polyéthylène de haute densité (PEHD) et du polyéthylène de basse densité (PEBD), il y a une variété de polyéthylène linéaire de basse densité (PELBD). Lorsque le PELBD a été introduit sur le marché, il a concurrencé le PEBD, en raison de sa ténacité élevée à des variations de température très larges; de sa résistance à la traction et de son allongement à la rupture élevés [32]. Les marchés et les applications du PELBD

se sont développés au cours des années grâce à la diversification des moyens de fabrication. L'application est définie selon la densité et l'indice de fluidité du PELBD (Tableau 2.1) [33].

Tableau 2.1 Application du PELBD selon la densité et l'indice de fluidité.

Application	Densité (g/cm ³)	Indice de fluidité (g/10 min.)
Tuyau et plaque	0,925-0,945	0,5-1,5
Film	0,915-0,925	0,1-1
Moulage par injection	0,915-0,925	10-100

On a utilisé le PELBD destiné à la fabrication de film pour la recherche.

2.1.2.1 Structure moléculaire

Le PELBD est obtenu par la copolymérisation d'éthylène avec une alpha-oléfine catalysée par un métal de transition à basse pression et à basse température, au cours d'une réaction anionique coordonnée. Les produits commerciaux de PELBD disponibles sont à base de : propylène, but-1-ème, 4-méthylpent-1-ème, hex-1-ème, oct-1-ème, et certains mélanges d'entre eux.

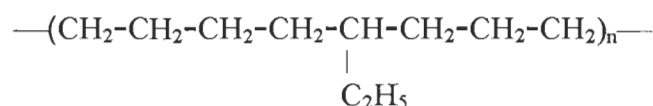
Le PELBD est caractérisé par des molécules linéaires sans chaînes longues ramifiées, contrairement au polyéthylène de basse densité (PEBD) qui a de longues chaînes ramifiées. Les chaînes courtes ramifiées sont communes tant au PEBD qu'au PELBD. Les ramifications diminuent la densité, Figure 2.3.



Figure 2.3 Structures moléculaires du PELBD (a) et du PEBD (b).

Les chaînes courtes ramifiées dans le PEBD sont générées principalement par voie radicalaire. Les chaînes courtes ramifiées dans PELBD résultent de la copolymérisation de l'éthylène avec les autres alpha-polyoléfines. Le nombre et la longueur de ces chaînes

courtes et ramifiées sont directement reliés à la concentration et la masse moléculaire du comonomère de l'alpha-oléfine. Par exemple, le propylène donne une chaîne courte ramifiée à un atome de carbone (groupement méthyle); but-1-ène (Figure 2.4) et hex-1-ène donnent respectivement une chaîne courte ramifiée de deux (éthyle) ou quatre (butyle) atomes de carbone [33].



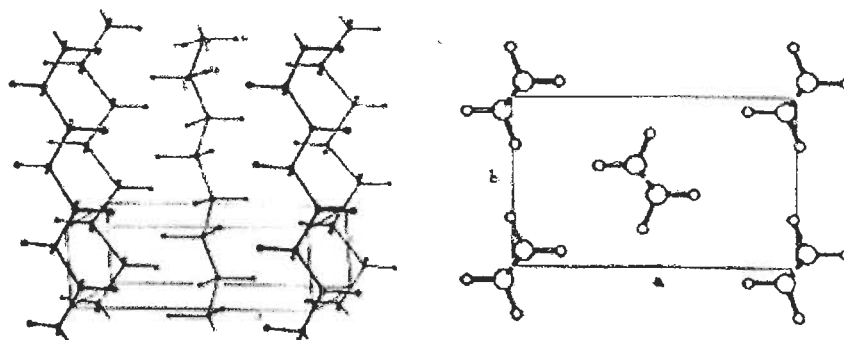


Figure 2.5 Structure cristalline orthorhombique du PE [27].

La principale morphologie cristalline du PE est le sphérolite. Il se produit dans des conditions typiques à partir du matériel fondu [27], Figure 2.6.

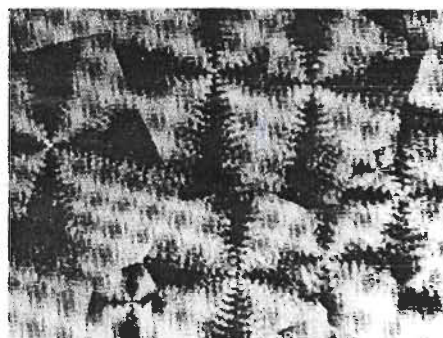


Figure 2.6 Morphologie cristalline des sphérolites [27].

2.1.3 Polybutadiène

2.1.3.1 Polybutadiène liquide (PBL)

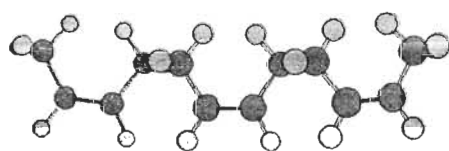
Après la polymérisation du polybutadiène liquide (PBL), il ne reste qu'une double liaison. Ce produit ne peut pas être mélangé avec les polybutadiènes nommés PBLs téléchéliques, dans lesquels des groupements fonctionnels sont introduits pendant la préparation.

Les PBLs d'une masse moléculaire moyenne en poids (\overline{M}_w) autour de $50 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ont été inclus dans cette définition élargie, mais ils varient le plus souvent entre 1×10^3 et $10 \times 10^3 \text{ g/mol}$. La viscosité des PBLs dépend, non seulement du masse moléculaire et de

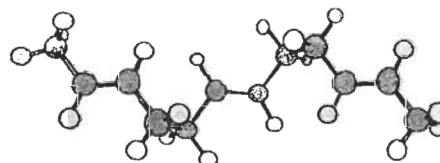
la distribution des masses moléculaires (M.W.D.), mais encore elle est fonction de la structure du polymère. Les propriétés qui affectent la viscosité influent également de façon importante la modification chimique et l'application des propriétés des PBLs.

Le PBL peut être polymérisé selon plusieurs types d'amorçage : par voie anionique, par voie cationique, par voie radicalaire ou par coordination, et encore par dépolymérisation de polybutadiène de haut masse moléculaire [35].

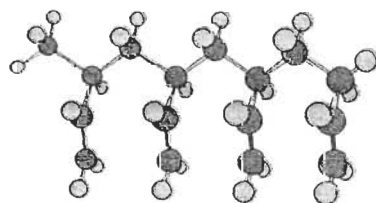
La technique de préparation a fréquemment une influence sur la microstructure et la M.W.D.. La structure du polybutadiène comprend les isomères présentés dans la Figure 2.7 [36].



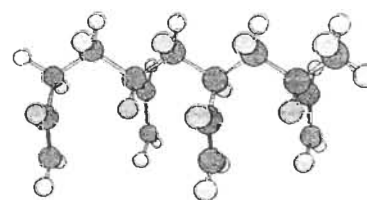
1,4-Cis



1,4-Trans



1,2-Vinyl isotactique



1,2 -Vinyl syndiotactique

Figure 2.7 Structure chimique des isomères du PBL.

Un polymère est dit isotactique quand tous les substituants sont du même côté du plan formé par le squelette carboné. De même, on dit qu'un polymère est syndiotactique lorsque les substituants sont alternés [37].

La relation entre la structure du polymère et le type de mécanisme de polymérisation est indiquée dans le Tableau 2.2 [35].

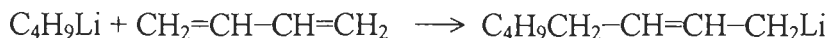
Tableau 2.2 Structure du polymère selon le mécanisme de polymérisation.

Technique de préparation	1,4-cis et/ou 1,4-trans	1,2-vinyle isotactique et/ou 1,2-vinyle syndiotactique
Polymérisation anionique	90 à 10 % trans est prédominant	10 à 90 %
Polymérisation catalysée par coordination	≥ 70 % cis	< 5 %
Polymérisation cationique	80 % trans	
Polymérisation radicalaire	60 % trans 20 % cis	20 %

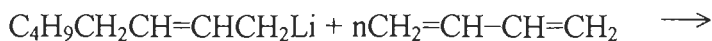
La voie de polymérisation employée pour l'obtention du PBL utilisé dans cette recherche est par la voie anionique. En accord avec le fournisseur (Kaucuk), le PBL est obtenu par polymérisation voie anionique du buta-1,3-diène en solution et en présence d'organolithium bifonctionnel comme amorceur dans un solvant polaire. Cette réaction aboutit à la formation de polymères « vivants ». Ce qui signifie que les chaînes macromoléculaires portent des centres actifs carbanioniques stables en bout de chaîne. Tant qu'ils ne sont pas désactivés par une réaction appropriée, ces centres actifs sont capables de réamorcer la polymérisation d'une nouvelle quantité de monomères conduisant à une croissance supplémentaire des chaînes [38]. Ce type de polymérisation en chaînes des polymères « vivants », fournit le meilleur moyen de contrôler la structure primaire des chaînes du polymère. Par conséquent la masse moléculaire et la longueur de chaîne sont presque uniformes, c'est-à-dire avec une distribution de masse moléculaire ou polydispersité (le rapport entre la masse moléculaire en poids, \overline{M}_w , et la masse moléculaire en nombre, \overline{M}_n) très étroite. De plus, la capacité de polymérisation, même après que toute la quantité initiale de monomère ait réagi, est une caractéristique de ce type de réaction; ce qui permet l'obtention des polymères avec des groupes terminaux fonctionnels [39].

La réaction d'amorçage par les dérivés organométalliques peut être illustrée par la réaction du butyllithium avec buta-1,3-diène dans les équations suivantes [40]:

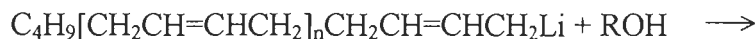
- Réaction d'amorçage :



- Réaction de propagation



- Réaction de terminaison



Un polybutadiène avec un fort contenu en 1,4-trans et cis ne peut être obtenu que par la polymérisation de buta-1,3-diène dans un milieu d'hydrocarbures utilisant le composant organolithium comme amorceur. Les structures 1,2-vinyle, toutefois, sont prédominantes dans des polymères obtenus en solvant polaire [39].

Hors la viscosité, qui est de loin la propriété la plus importante concernant l'application du PBL, d'autres caractéristiques importantes sont à signaler:

- (a) Le degré élevé de non-saturation, outre la facilité de modification chimique, permet au PBL d'être réticulé. Sur les films minces, la réticulation peut être obtenue par l'oxydation à température élevée, ou à température ambiante en présence d'un amorceur métallique. Les coupes transversales plus épaisses peuvent être réticulées par l'utilisation d'amorceur par voie radicalaire à température élevée, avec ou sans addition d'un monomère réactif comme diluant.
- (b) La résistance à l'hydrolyse et à une attaque chimique après réticulation du polymère; cette caractéristique a été considérée comme importante dans l'application de revêtement de surface. De plus, le PBL réticulé a une excellente capacité d'isolement et une haute stabilité thermique face à la dégradation.

Une grande partie des applications du PBL se rencontre dans le domaine de l'adhésion et du revêtement de surface à base d'eau ou de solvant, dans le domaine de la formulation de résines thermodurcissables. Enfin, le PBL peut être utilisé comme adjuvant pour les résines thermoplastiques et les caoutchoucs.

Le PBL peut être modifié chimiquement de différentes façons en raison de son degré élevé de insaturation. L'aptitude du polymère à recevoir des groupements fonctionnels joue un rôle important dans les applications potentielles.

Les polybutadiènes liquides modifiés qui ont été utilisés dans la recherche proposée sont: polybutadiène avec groupement hydroxyle terminal (PBHT), polybutadiène avec groupement isocyanate terminal (PBIT) et polybutadiène avec groupement carboxyle terminal (PBCT).

2.1.3.2 Polybutadiène avec groupement hydroxyle terminal (PBHT)

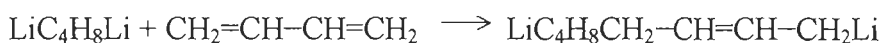
Parmi les polymères téléchéliques (polybutadiène de faible masse moléculaire avec groupements fonctionnels autre que la double liaison), le PBHT est de loin le plus étudié à cause de ses nombreuses applications : on peut, en effet, l'utiliser comme prépolymère dans l'obtention de polyuréthane, liant dans les propulseurs solides de roquette explosive, comme adhésif, ou encore comme colle, matériau de revêtement, etc. Le PBHT peut être obtenu par amorçage par voie radicalaire ou anionique, l'utilisation du premier type étant la plus courante [41].

Les caractéristiques importantes du PBHT sont la fonctionnalité de l'hydroxyle et celle de l'oléfine. Le PBHT peut subir des polymérisations par réaction en chaîne dans les centres de réaction de la chaîne et il peut aussi participer à des réactions par étapes, impliquant les atomes d'oxygène de la chaîne. Les résines sont utilisées dans diverses industries où le groupement hydroxyle terminal est le site de réactions dans la production des polyuréthanes. Cette application fait appel à quelques propriétés particulières du PBHT, telles que sa bonne résistance chimique, sa faible stabilité en présence de variations de température, et la réactivité de ses groupements terminaux [42].

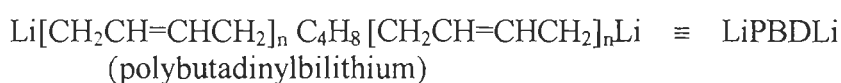
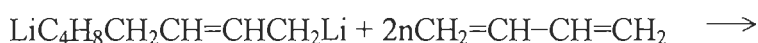
Selon les indications du fournisseur, la réaction de polymérisation utilisée pour l'obtention du PBL est appliquée aussi pour le PBHT. On fait réagir le polybutadinyllithium avec l'oxyde de propylène, qui intervient comme agent de

fonctionnalité. Le polymère obtenu possède des groupements terminaux alcoxyde qui sont hydrolysés, tels que décrit dans les réactions ci-dessous [43] :

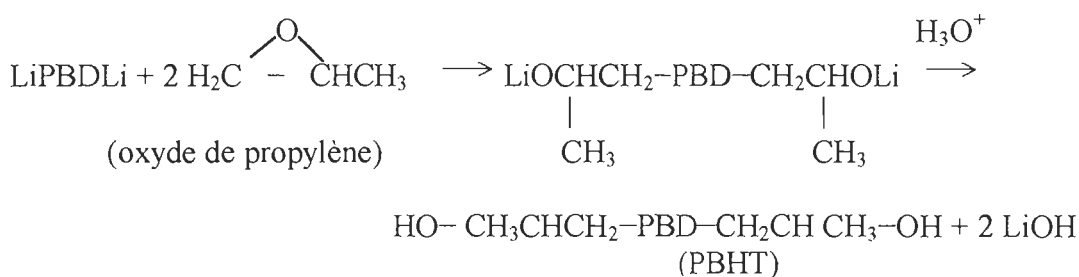
- Réaction d'amorçage :



- Réaction de propagation



- Réaction de terminaison



En principe, la fonctionnalité du PBHT doit être de 2. Cependant, à cause de la réaction de la terminaison de la chaîne, non contrôlée pendant la synthèse, ce ne sont pas toutes les chaînes du polymère qui ont le nombre de groupements terminaux désiré. Le polymère a, par conséquent, de façon générale, une variation du nombre des sites réactifs par chaîne [41].

2.1.3.3 Polybutadiène avec groupement isocyanate terminal (PBIT)

Le PBHT peut être réticulé avec extension de chaîne par réaction des groupements terminaux hydroxyle avec divers diisocyanates. Le PBIT utilisé dans cette étude résulte de la réaction du PBHT avec méthylène-bis 4 phénylisocyanate (MDI) [44]. L'état liquide du PBHT permet une réaction facile avec l'isocyanate même à température ambiante [35]. Le PBIT est un précurseur du polyuréthane, et un prépolymère [45]. Dans cette réaction chimique ϕ signifie le groupement phényle.

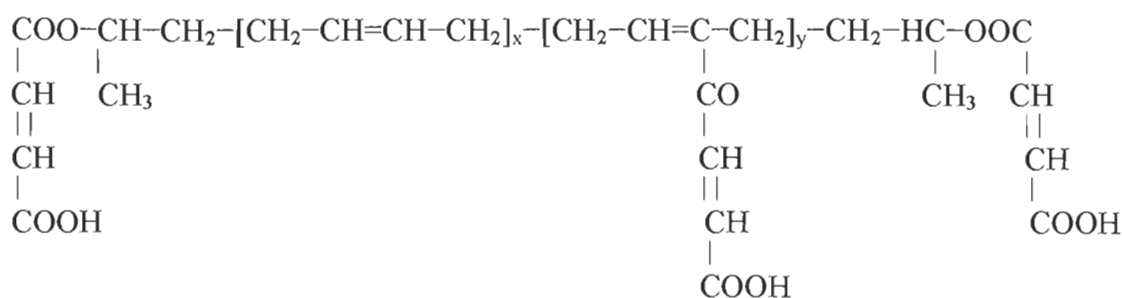


Figure 2.9 Polybutadiène avec trois groupements carboxyliques.

2.1.4 Peroxyde de di-cumyle

Les peroxydes organiques sont thermo-sensibles, et ils se décomposent par rupture homolytique de la liaison labile oxygène-oxygène (ΔH de 123,5 à 184,2 kJ/mol) pour produire deux radicaux libres [47].

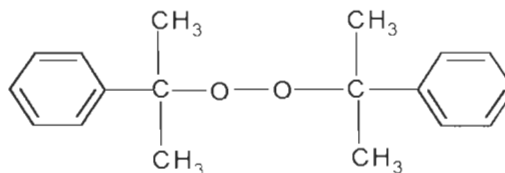
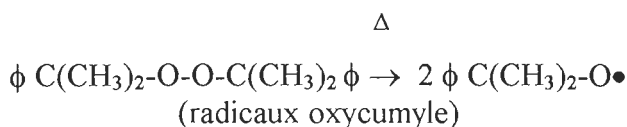
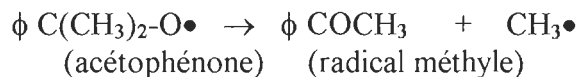


Figure 2.10 Peroxyde de di-cumyle (PDC).

La décomposition monomoléculaire du peroxyde de di-cumyle aboutit à la formation de radicaux oxycumyle qui peuvent ensuite soit extraire l'hydrogène du substrat pour former de l'alcool cumylique, soit être soumis à une dismutation par la scission β , et former ainsi de l'acétophénone et du radical méthyle [48, 49]. La réaction de décomposition thermique est de premier ordre; par conséquent la vitesse et l'énergie d'activation de la réaction sont l'une et l'autre virtuellement indépendantes de la nature du milieu. La fréquence, l'accessibilité et la réactivité de l'hydrogène détermineront les réactions nécessaires à l'élimination du solvant ou du polymère hydrocarboné [49]. Comme le peroxyde de di-cumyle est le peroxyde organique commercial le plus stable, le radical oxycumyle est produit à une température élevée, à laquelle la vitesse de scission β est très haute [47].



ϕ -radical phényle



2.2 Réactions chimiques entre les composants

Les résultats des propriétés mécaniques nous ont confirmé l'existence de deux groupes de composites de comportements distincts. Le premier est composé par les composites contenant PBL et PBHT, le deuxième, par les composites à base de PBCT1, PBCT2 et PBIT. On a cherché des réponses à cette dualité de comportement dans les possibles réactions chimiques entre les composants. On décrit par la suite les réactions chimiques des composants trouvées dans la littérature.

2.2.1 Polyéthylène/peroxyde de di-cumyle

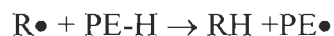
Dans la plage de température de fusion du polyéthylène, la vitesse de réaction est suffisante pour que l'homolyse du peroxyde de di-cumyle soit presque totale. Après une période de 5 fois le temps de demi-vie du peroxyde, 3 % seulement ne vont pas réagir. La décomposition est donc de 97 %, c'est-à-dire pratiquement totale. Pour compléter la réaction de réticulation en 10 min., la température doit être choisie pour que le $t_{1/2}$ (temps de demi-vie) soit de 2 min., soit autour de 170°C.

La réticulation est causée par la décomposition du peroxyde en radicaux libres qui enlèvent l'hydrogène de façon aléatoire de la chaîne hydrocarbonée du polymère. Les radicaux libres sont laissés dans la chaîne, puis réagissent l'un avec l'autre en formant des réticulations stables [50].

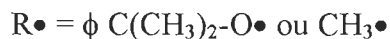
La séquence de réaction est:

- Décomposition du peroxyde

- Élimination de l'hydrogène de la chaîne du polymère



Où :



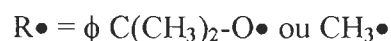
ϕ = radical phényle

- Réaction de pontage

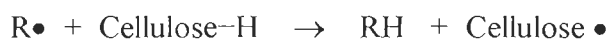


2.2.2 Polyéthylène/cellulose/péroxyde de di-cumyle

Les réactions entre la cellulose et la matrice de PELBD sont amorcées par voie radicalaire, et elles ont été décrites par Sapieha et coll. [51] comme la séquence suivante:



ϕ = radical phényle

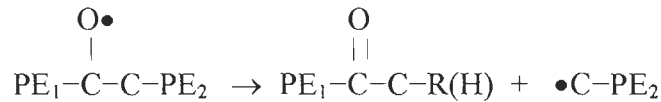
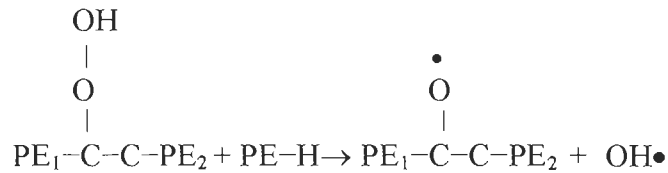
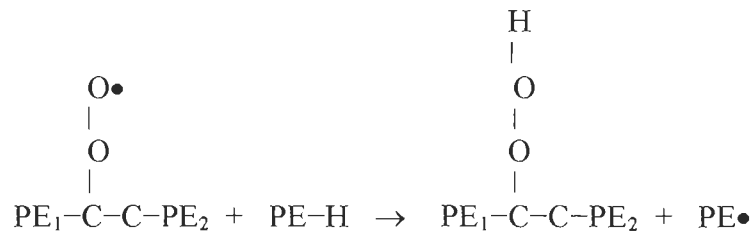
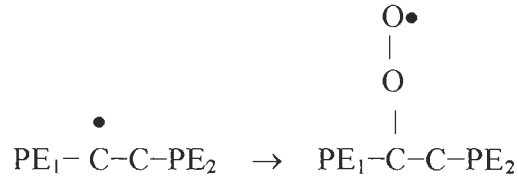


L'élimination de l'hydrogène peut s'effectuer sur les hydroxyles ou sur la chaîne de carbone (-CH). D'autre part, le PELBD est un copolymère d'alpha-oléfines (c'est-à-dire butène, hexane et octane) et d'éthylène. Par conséquent, l'élimination de l'hydrogène peut avoir lieu sur le carbone tertiaire des unités alpha-oléfine. Le fait que le peroxyde soit plus efficace sur le PELBD que sur le PEHD a un rapport avec ce type de réaction. Les réactions qui peuvent avoir lieu durant la fabrication des composites sont décrites par la suite :

- Augmentation de la masse moléculaire et de la réticulation de la matrice de polymère par combinaison des macromolécules de polyéthylène:



- Formation de groupements polaires, tels que carboxyle et carbonyle, dans le polyéthylène non polaire par oxydation:



- Le greffage de polyéthylène sur les fibres de cellulose est effectué par la combinaison de la cellulose et des radicaux de polyéthylène:

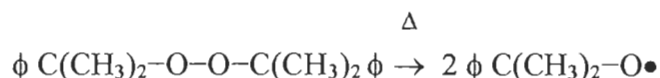


Les équations qui donnent comme produit un macro radical PE• devraient entraîner une augmentation de masse moléculaire et, ainsi, une augmentation de la viscosité, alors que la dégradation par oxydation devrait mener à une diminution de la masse moléculaire. La réaction de dégradation par oxydation de PELBD n'a pas été considérée comme critique par les auteurs. De plus, la réticulation a été considérée comme négligeable au-dessous de 0,05 % de peroxyde de di-cumyle [51].

2.2.3 Polybutadiène/peroxyde de di-cumyle

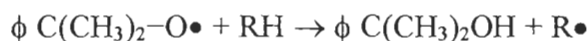
Les réactions, qui ont lieu quand le peroxyde de di-cumyle est thermiquement décomposé dans un solvant ou un élastomère d'hydrocarbure, peuvent être décrites comme suit [49]:

- Coupure homolytique:

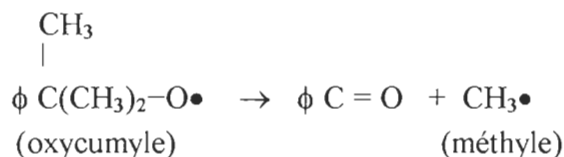


ϕ = radical phényle

- Élimination de l'hydrogène:



RH = solvant d'hydrocarbure ou élastomère contenant les hydrogènes extractibles.



- Réaction de recombinaison des radicaux :

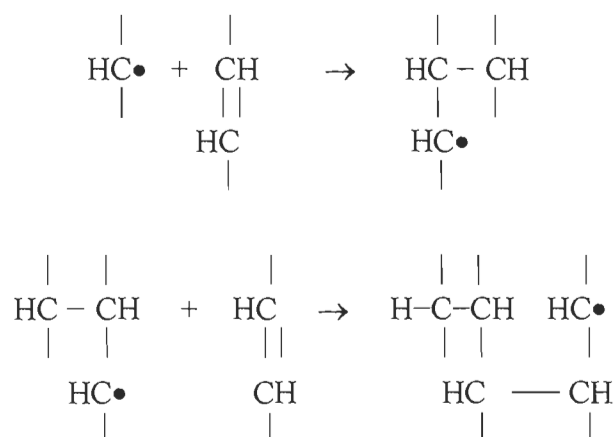


Où $\text{R}\bullet$ peut être $\text{-CH}_2\text{CH=CHCH}\bullet$ ou $\text{-CH}_2\text{CH-(}\phi \text{ C(CH}_3)_2\text{O)CHCH}_2\bullet$ [52]

Pour les élastomères cette réaction aboutit à la formation de réticulation. Le radical oxycumyle peut promouvoir l'extraction d'hydrogène et se décomposer en acétophénone et en radical méthyle. Le rapport entre ces deux réactions compétitives est déterminé par la mesure du rapport acétophénone/2-phényl-2-propanol. La différence entre l'énergie d'activation de la décomposition et de l'extraction d'hydrogène par le radical oxycumyle est d'environ de 31 kJmol^{-1} et l'augmentation de la température est favorable à la dismutation. Dans l'ensemble, le rapport entre l'extraction et la décomposition n'affecte pas la concentration finale du radical de la chaîne, parce qu'il rend un radical méthyle capable d'extraire de l'hydrogène d'un solvant hydrocarboné ou de la chaîne de l'élastomère.

Les liaisons non saturées dans l'élastomère diminuent au fur et à mesure que le processus de durcissement se poursuit. Le radical polybutadiényle ($R\bullet$, macroradical formé lors de l'abstraction de l'hydrogène du groupement α -méthylène du polybutadiène) réagit avec les liaisons non saturées. Ainsi, la chaîne du radical s'allonge plus qu'elle ne se termine, comme dans un mécanisme de réaction en chaîne radicalaire.

La réaction en chaîne peut être écrite comme suit [49]:



2.2.4 Polybutadiène/polyéthylène/peroxyde de di-cumyle

Wallgren et coll. [53] ont utilisé un poly(1,2-butadiène) de faible masse moléculaire comme agent de réticulation pour le polyéthylène ramifié, en utilisant le peroxyde de di-cumyle à 2 % en poids comme amorceur. La quantité de gel a augmenté en même temps que la concentration du polybutadiène jusqu'à 3-4 % de polybutadiène. Au de-là de cette concentration, les auteurs ont cru qu'une phase séparée de polybutadiène s'était formée.

2.3 Équations théoriques

2.3.1 Module d'un composite

La règle du mélange est l'équation la plus simple pour décrire les propriétés mécaniques des matériaux composites. Cette règle établit une limite supérieure au module du composite par l'équation 2.1, ainsi qu'une limite inférieure par l'équation 2.2. La limite

supérieure représente le cas où la matrice et la charge sont sujets à la même déformation (modèle en série), tandis que la limite inférieure est dictée par le cas où la charge et la matrice sont sujets à la même contrainte (modèle en parallèle) [54].

$$M_c = M_m \phi_m + M_r \phi_r \quad \text{Éq. 2.1}$$

$$\frac{1}{M_c} = \frac{\phi_m}{M_m} + \frac{\phi_r}{M_r} \quad \text{Éq. 2.2}$$

M_c , M_m , M_r sont respectivement les modules du composite, de la matrice et du renfort.
 ϕ_m , ϕ_r sont les fractions en volume de la matrice et du renfort.

Les conditions de validation de ces équations sont les suivantes:

1. Chaque phase est parfaitement élastique.
2. Il y a une liaison parfaite entre les phases.
3. Les fibres sont d'une longueur infinie (les effets de bout de fibre sont ignorés), parallèles, et sont régulièrement séparées de façon à donner une propriété homogène dans tout le composite.
4. Les propriétés des différents composants sont homogènes.

Une fois que les fibres de bois sont classifiées comme fibres courtes, la supposition numéro 3 doit être abandonnée. Une dérivation rigoureuse n'est pas disponible pour cette situation, mais une solution plus proche des conditions idéales dans le cas de composites de fibres courtes est celle où les fibres sont aléatoires et alignées dans les trois dimensions [55].

Dans le cas où les réactions chimiques changent les propriétés de la matrice, de la fibre ou des deux (par réticulation), la règle du mélange ne peut pas être appliquée, puisque les composants ne possèdent plus leurs propriétés originales. Raj et Kokta [56] ont comparé les résultats concernant les propriétés mécaniques expérimentales avec ce qui était prévu par la règle du mélange des composites de polypropylène et fibre de bois. Le modèle a été considéré comme limité pour l'analyse des effets du traitement des fibres de bois.

Halpin et Tsai ont proposé une équation générale permettant de calculer le module d'élasticité de différents matériaux composites pour différents facteurs de forme des renforts. Cette équation générale est la suivante [54] :

$$\frac{M_c}{M_m} = \frac{1 + AB \phi_r}{1 - B \phi_r} \quad \text{Éq. 2.3}$$

La constante A prend en considération les facteurs tels que la géométrie du renfort, le type de remplissage et le coefficient de Poisson de la matrice. Elle peut être déterminée par le coefficient généralisé de Einstein (K_E) l'équation 2.4. La constante B tient compte du rapport entre les modules des phases du renfort et ceux de la matrice.

$$A = K_E K_v^{-1} \quad \text{Éq. 2.4}$$

$$B = (M_r / M_m - 1) / (M_r / M_m + A) \quad \text{Éq. 2.5}$$

Pour une valeur de $l/d = 10$, la valeur de K_E est égale à 5,86. Lorsque le coefficient de Poisson (ν) de la matrice est inférieur à 0,5, la valeur de K_E diminue du facteur de réduction K_v . Pour une valeur de $\nu_{\text{polyéthylène}}$ égale à 0,35, K_v est égale à 0,867 [3].

Nielsen [3] a montré que les équations du module peuvent encore être généralisées un peu plus, en introduisant le facteur ψ qui dépend de la fraction de remplissage maximal du renfort (ϕ_{maxr}) :

$$\frac{M_c}{M_m} = \frac{1 + AB \phi_r}{1 - B\psi \phi_r} \quad \text{Éq. 2.6}$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{\text{maxr}}}{\phi_{\text{maxr}}^2} \right) \phi_r \quad \text{Éq. 2.7}$$

ϕ_{maxr} = fraction de remplissage maximal du renfort

$$\phi_{\max r} = \frac{\text{le volume vrai du renfort}}{\text{le volume apparent occupé par le renfort}}$$

La valeur de la fraction de remplissage maximal de fibres orientées aléatoirement ($\phi_{\max r}$) est égale à 0,52 [3]

On peut comparer les équations théoriques du module d'élasticité des composites de polyéthylène et de fibres de cellulose sur la Figure 2.11. La règle du mélange qui établit la limite supérieure du module d'élasticité est très loin des données expérimentales obtenues, donc on ne l'utilisera pas.

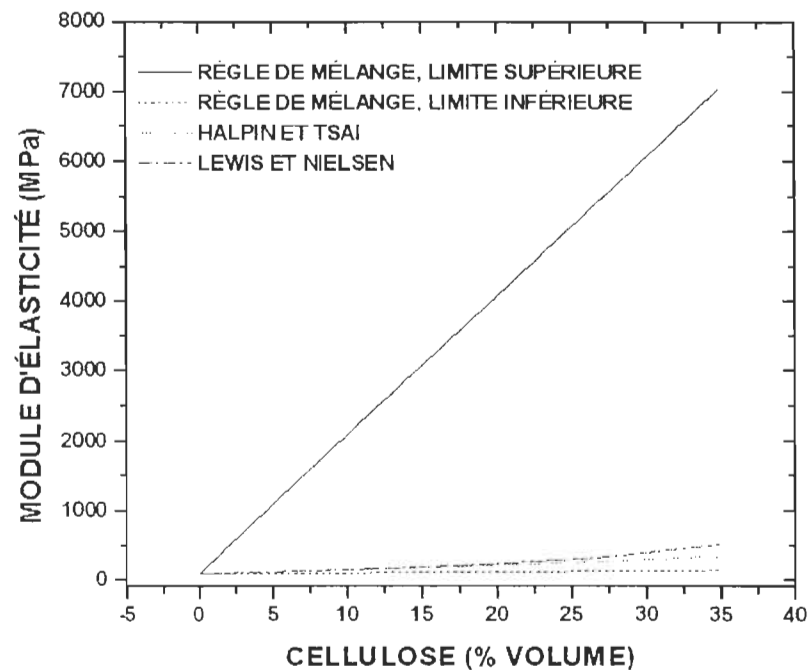


Figure 2.11 Comparaison entre les équations théoriques du module d'élasticité.

2.3.2 Contrainte au seuil d'écoulement

La théorie de Nicholais et Narkis [57] (équation 2.8) prévoit une bonne concordance entre les points expérimentaux et la courbe théorique, si il se produit une microcavitation suffisante avant qu'une taille critique de défaut soit développée, ce qui provoquerait une fracture prématurée.

$$\sigma_y = \sigma_{y0} [1 - (\phi_r / \phi_{\max}^*)^{2/3}] \quad \text{Éq. 2.8}$$

σ_y = contrainte au seuil d'écoulement du composite

σ_{y0} = contrainte au seuil d'écoulement du polymère sans renfort

ϕ_r = fraction en volume du renfort

ϕ_{\max}^* = fraction de remplissage maximum du renfort selon la surface spécifique

Kolarik et coll. [58] ont utilisé cette équation pour obtenir la valeur de ϕ_{\max}^* des inclusions de EPDM dans un mélange de PP/EPDM.

L'équation de Nicholais et Narkis suppose qu'il n'y a pas d'adhésion entre le renfort et le polymère. Dans ce cas, les particules ne peuvent transmettre aucune charge, la charge étant transmise seulement par la phase continue, c'est-à-dire le polymère.

Dans la réalité, l'adhésion entre les composants du composite n'est jamais nulle, à cause des forces secondaires qui agissent sur l'interface. L'énergie de surface libre des renforts, habituellement élevée, entraîne une forte interaction. Par conséquent, le polymère adhère à la surface du renfort, augmente la résistance à la traction et diminue l'élongation à la rupture [59].

Pukanszky et Kolarik [60, 61, 62, 63, 64, 65] ont écrit une série d'articles concernant les propriétés mécaniques des composites de polypropylène (PP)/terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM)/CaCO₃. Ils ont trouvé que la contrainte au seuil d'écoulement est l'unique fonction de la concentration totale du renfort et de l'élastomère.

Une interprétation semi-empirique développée par Pukansky et ses collègues [66], fait le rapport entre la contrainte au seuil d'écoulement et la composition d'un système de PP renforcé par CaCO₃ (équation 2.9). Cette équation prend en considération:

- la diminution de la surface transversale effective pour soutenir la charge, à cause de la diminution du volume de polymère, lequel a été remplacé par le renfort;
- l'interaction d'interphase.

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \frac{1 - \phi_r}{1 + 2,5 \phi_r} \exp(B \phi_r) \quad \text{Éq. 2.9}$$

σ_y = contrainte au seuil d'écoulement du composite.

σ_{y0} = contrainte au seuil d'écoulement de la matrice.

ϕ_r = fraction en volume du renfort.

B = paramètre qui caractérise le transfert de tension à la phase dispersée.

Les facteurs qui influencent le paramètre B sont [59]:

- la forme et le rapport d'aspect du renfort;
- l'aggrégation du renfort dans la matrice;
- le type du polymère, avec l'augmentation de la résistance de la matrice, la valeur de B diminue;
- le traitement de la surface du renfort;
- l'anisotropie du renfort.

Pour les systèmes où le renfort est sphérique :

$$B = (1 + I \rho_r A_r) \ln \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{y0}} \quad \text{Éq.2.10}$$

ρ_r = densité spécifique

A_r = surface spécifique

σ_{yi} = contrainte au seuil d'écoulement du composite à l'interphase

σ_{y0} = contrainte au seuil d'écoulement de la matrice

I = épaisseur de l'interphase

Felix et Gatenholm [67] ont utilisé l'équation 2.9 pour déterminer le point seuil de la plasticité des composites PP comportant des fibres de cellulose compatibles avec PPM.

Lors de l'utilisation de l'équation 2.10 dans un système avec fibre de bois, on doit prendre en considération le fait que l'équation ne tient pas compte du facteur d'orientation de la fibre ou de l'effet de renforcement d'une fibre grâce à sa géométrie. Felix et coll. [67] ont utilisé l'équation 2.10 pour calculer l'épaisseur de l'interphase. Toutefois, deux facteurs sont inconnus : I et σ_{yi} . La valeur de σ_{yi} a été calculée par une moyenne indirecte et approximative. On considère que seules les forces secondaires sont

impliquées dans les interactions créées dans l'interphase. Les valeurs d'épaisseur trouvées ont été considérées déraisonnablement élevées (1-3 μm).

On peut comparer les équations théoriques de contrainte au seuil d'écoulement des composites de polyéthylène et de fibres de cellulose sur la Figure 2.12. On voit nettement l'effet de la valeur de B sur l'équation de Pukansky et coll.

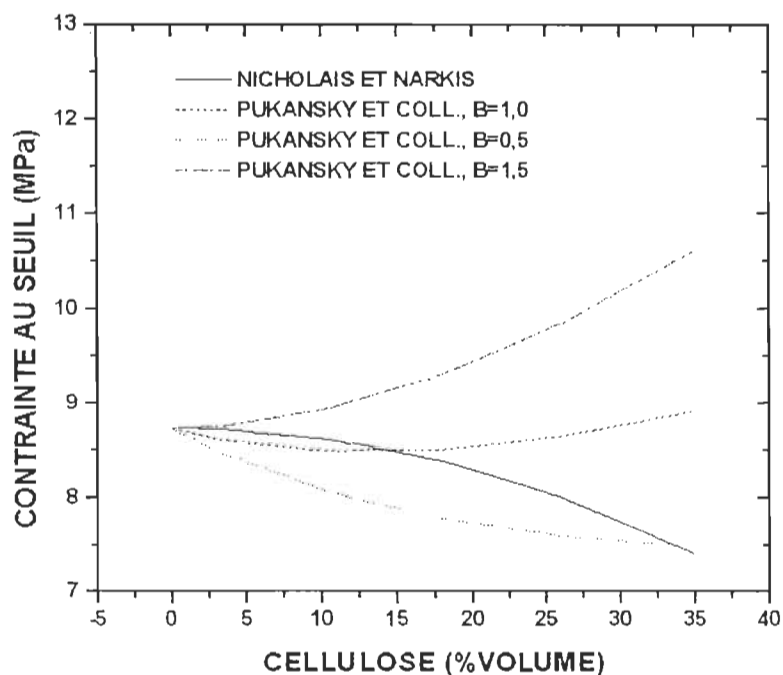


Figure 2.12 Comparaison entre les équations théoriques de contrainte au seuil d'écoulement.

2.4 Mécanismes de résistance à la fracture

Un corps soumis à une énergie externe sous forme de traction répond à cette sollicitation en absorbant cette énergie. La fracture arrive quand l'énergie imposée est en excès par rapport au mécanisme d'absorption. Les mécanismes d'absorption d'énergie sont de deux types : moléculaire et micromécanique [68].

2.4.1 Mécanisme moléculaire

Les processus de fracture moléculaire peuvent être divisés en trois étapes distinctes : l'excitation des liaisons soumises à une contrainte extérieure appliquée ; la rupture des liaisons par une fluctuation thermique; la formation de petits espaces vides en bouts de chaînes et leur croissance par la coalescence de ces vides en craquelures et microfissures [69]. Les mécanismes moléculaires d'absorption d'énergie sont donc : la rupture de chaîne; le "pull-out" de la chaîne; l'étirage et la réorientation de la chaîne; la formation de surfaces neuves.

2.4.1.1 Rupture de chaîne et "pull-out" de la chaîne

La théorie de la rupture de chaîne repose sur l'activation de toutes les liaisons dans les chaînes, situées entre des points d'enchevêtrement sur les deux bords de la fissure en croissance. Lorsqu'une chaîne est brisée, toute l'énergie nécessaire pour étirer chacune de ces liaisons proche du point de rupture est convertie en chaleur; sauf pour une liaison, celle qui a été brisée. Pour ce qui est du polystyrène, l'énergie du squelette C-C de la chaîne est de 70 kcal/mol, et il y a environ 300 liaisons entre les enchevêtrements. Dans les chaînes longues, il y a plus de ruptures que dans les chaînes courtes au niveau desquelles on retrouve plus le phénomène de tirage sur la chaîne, dont les extrémités sont plantées aux points d'enchevêtrement. La rupture de la chaîne a lieu si les extrémités de la chaîne restent fixes aux points d'enchevêtrements. Par contre, s'il manque des enchevêtrements à un bout ou aux deux bouts de la chaîne, le phénomène de "pull-out" prend place [68].

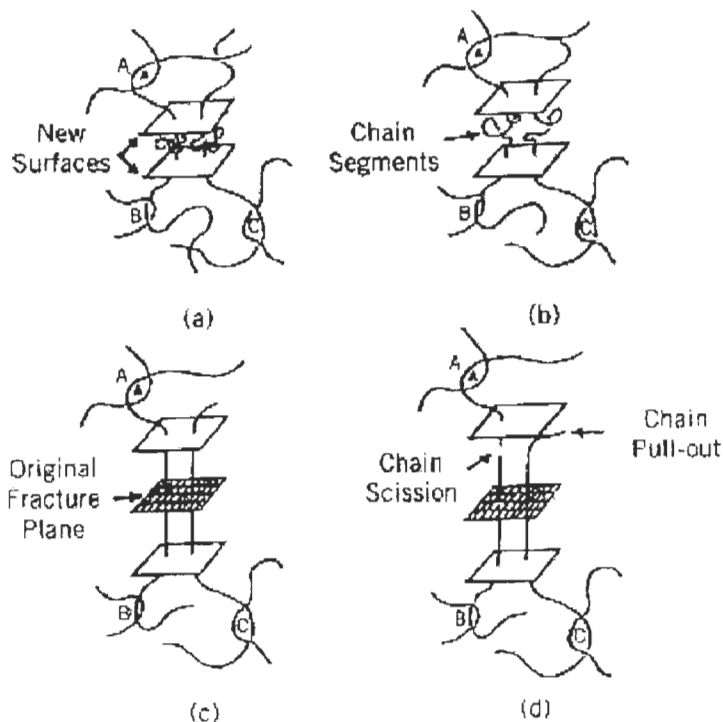


Figure 2.13 Mécanisme moléculaire de rupture de chaîne et de "pull-out"[68].

2.4.1.2 Étirage et réorientation des chaînes

Les principaux mécanismes de déformation plastique dans le polymère, au niveau moléculaire, sont associés à une réorientation à grande échelle, et ce, aussi bien des chaînes moléculaires amorphes que des lamelles cristallines.

Quand un polymère semi-cristallin est soumis à une sollicitation uniaxiale, l'étirage à froid est composé de trois étapes. Dans un premier temps, il y a la déformation plastique des sphérolites par la rotation des lamelles cristallines, le déroulement des chaînes amorphes et le glissement des chaînes. Par la suite, dans un deuxième temps, il y a une transformation discontinue des structures sphérolitiques en une structure fibrillaire, par l'alignement des chaînes amorphes, qui est suivi par un alignement des lamelles cristallines. Puis, dans un troisième temps, il y a déformation de la structure fibrillaire par le glissement et la rupture des chaînes [3].

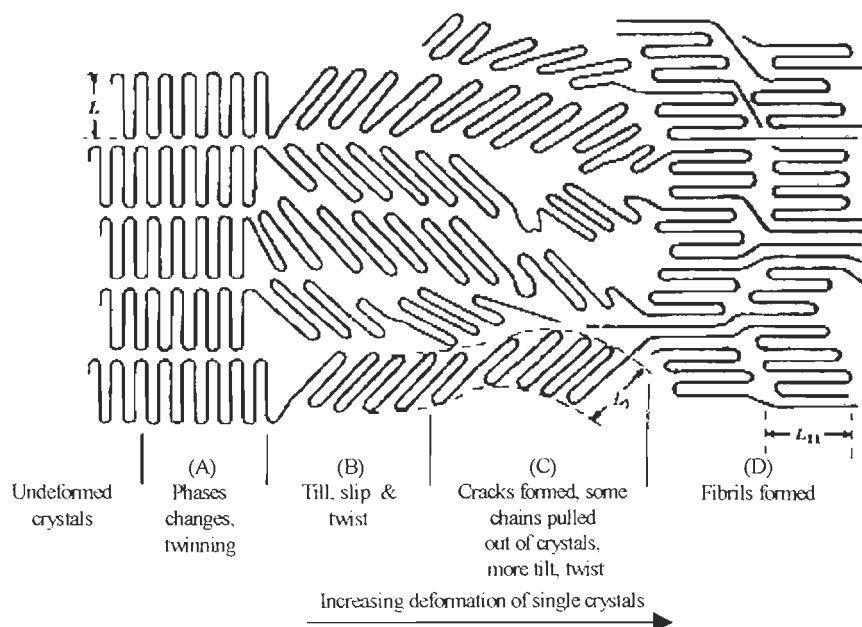


Figure 2.14 Mécanisme proposé de réorientation des structures cristallines pendant la striction [27].

Dans les polymères amorphes, les réorganisations structurales liées à la déformation sont moins bien connues. Un polymère amorphe peut être considéré comme un ensemble de pelotes statistiques qui s'imbriquent les unes dans les autres, formant ainsi un réseau complexe d'enchevêtrements. Dans ce matériau, une tension unidirectionnelle provoque une réorientation des pelotes et un alignement des chaînes, accompagnés d'une déformation plastique par cisaillement. Toutefois, cette réorganisation structurale est limitée par la quantité d'enchevêtrements entre les chaînes, car ceux-ci agissent comme des points de réticulation empêchant l'étirage. Lorsque cette quantité d'enchevêtrements est extrêmement faible, il est possible d'obtenir une structure paracristalline par déformation plastique [37].

2.4.1.3 Formation de surfaces neuves

Afin de calculer l'énergie nécessaire pour créer deux surfaces neuves, on nomme par γ l'énergie libre de surface du matériau par unité de surface. Étant donné que la fissure a une longueur de $2a$ et qu'il y a deux surfaces pour toute fissure; l'énergie U est donc égale à $4a\gamma$.

2.4.2 Mécanisme micromécanique

Les phénomènes macroscopiques visibles de l'endommagement des polymères ductiles sont principalement de deux types: déformation par cisaillement et craquelage.

2.4.2.1 Déformation par cisaillement (shear yielding)

La déformation par cisaillement apporte des changements permanents à la forme de l'éprouvette. Cette déformation plastique dans les polymères se produit à un volume constant. Les mécanismes moléculaires qui ont lieu dans les polymères semi-cristallins sont : le glissement des chaînes (chain slippage), la transformation displacive (transformation martensitique) et le dépliage des molécules. La déformation plastique par cisaillement dans les polymères amorphes est plus rare, mais elle peut avoir lieu sous forme de bandes de cisaillement bien localisées ou de zones diffuses. L'apparition de bandes de cisaillement est en général associée à un ramollissement du matériau. Les bandes de cisaillement sont des entités biréfringentes qui ne produisent pas d'espaces vides [69].

Alors que la ductilité est limitée en traction par le phénomène de craquelage, de grandes déformations plastiques sont possibles en compression. Elles donnent lieu à des bandes de cisaillement, qui font un angle de 45° avec l'axe de la sollicitation. Au delà du point au seuil d'écoulement il y a un ramollissement du matériau suivi par l'orientation ou le durcissement de l'échantillon [70].

2.4.2.2 Craquelage

Par définition, une fissure est une fente composée de deux lèvres entre lesquelles il n'y a pas de matière. Toutefois, dans le cas d'une craquelure, les deux bords de la craquelure sont reliés par un ensemble de fibrilles cylindriques dont le diamètre moyen est d'environ 20 nm. Ces fibrilles sont constituées de polymère fortement étiré et sont séparées par du vide (Figure 2.15). L'extension des fibrilles est contrôlée par l'enchevêtrement moléculaire. Lors d'un essai de traction, les craquelures se développent dans des plans perpendiculaires à l'axe de la sollicitation. Les fibrilles sont donc parallèles à l'axe de la contrainte. Lorsque l'éprouvette atteint de grandes

déformations plastiques, on observe à la lumière un blanchiment de l'échantillon. Ce phénomène est attribué à la formation d'un grand nombre de petites craquelures. Comme les craquelures ont un indice de réfraction beaucoup plus faible que celui des polymères, elles réfléchissent très fortement la lumière. La formation de craquelage s'accompagne de l'augmentation du volume de l'éprouvette.

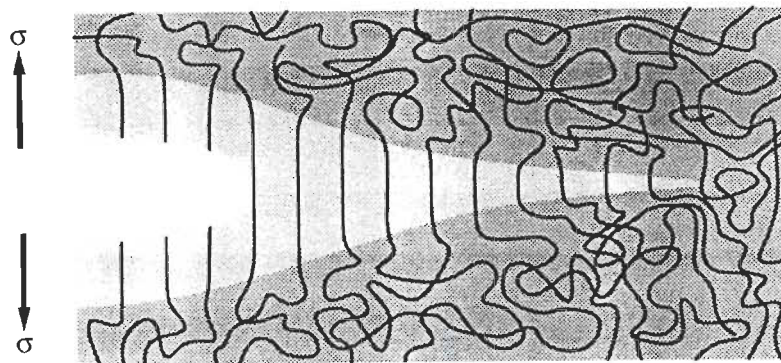


Figure 2.15 Schéma du profil d'une fissure qui se propage dans une zone de craquelure [37].

De nombreux polymères, parmi lesquels le polyéthylène, le polypropylène et le nylon, peuvent être étirés à température ambiante. Ce qui n'est pas le cas d'autres polymères de T_g plus élevée, comme le polystyrène (PS). En traction à température ambiante, le PS est sujet à des craquelures [70].

Les craquelages et les bandes de cisaillement sont deux mécanismes qui existent simultanément et qui sont toujours en compétition. Les paramètres influençant un mécanisme plutôt que l'autre sont : la température, la vitesse de déformation, le type de sollicitation, la géométrie de l'échantillon et la présence d'agents extérieurs [37].

2.4.3 Mécanismes qui augmentent la ténacité

2.4.3.1 Multiple craquelage

Des plastiques modifiés par caoutchouc sont des matériaux composites constitués d'une matrice rigide et d'une phase caoutchoutique. L'adhésion entre les phases doit être forte. On connaît depuis longtemps les combinaisons styrène-butadiène sous forme de mélange physique de deux homopolymères ou de copolymères statistiques ou séquences. Le mélange le plus connu est le polystyrène-choc (HIPS). En effet, l'amélioration de la propriété de résistance au choc du polystyrène (PS), fragile à température ambiante, est obtenue par la dispersion des nodules sphériques de polybutadiène caoutchoutique ($T_g = -80^\circ\text{C}$) dans la phase styrénique ($T_g = 100^\circ\text{C}$). La taille optimale de ces particules varie avec le système, d'une façon générale, elles sont entre 0,1 et 2 μm . Sous l'action d'un choc, ces nodules vont jouer le rôle d'amorceur de craquelures (craze) dissipatrices d'énergie, comme le démontre la Figure 2.16 [17, 71].

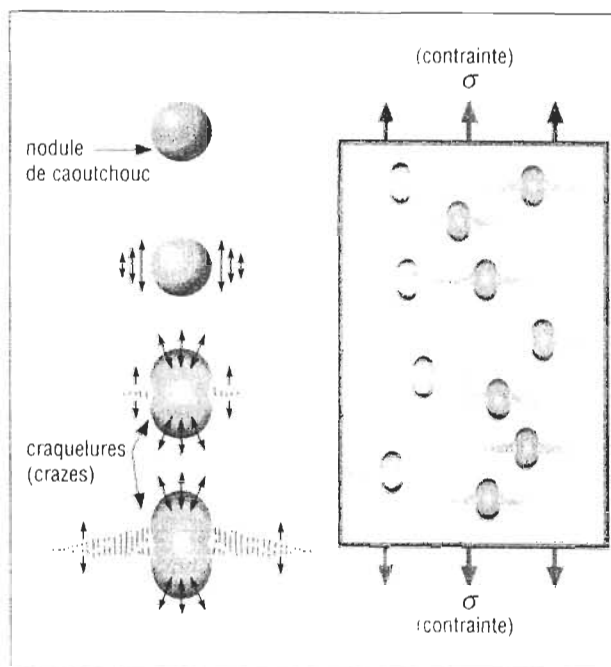


Figure 2.16 Mécanisme de craquelage (crazing) autour de nodules de caoutchouc dispersés dans une matrice vitreuse [71].

Dans ce type de mécanisme, le module d'élasticité du plastique modifié est plus bas que celui de la matrice, et la fracture est précédée par un craquelage. Le blanchiment d'échantillon est observé à 1 % de déformation. Il devient plus intense au fur et à mesure que l'essai continue. Toutefois, il n'y a pas formation de striction de l'éprouvette; donc l'aire de la section transversale change très peu entre le point au seuil d'écoulement et la fracture.

2.4.3.2 Multiple déformation plastique par cisaillement

La plupart des acrylobutadiènes styrène (ABS) et le mélange de polychlorures de vinyle (PVC)/ABS subissent principalement la déformation par cisaillement. Pour ces ABS, le blanchiment est suivi d'une striction localisée (localised necking). Ils démontrent donc la coexistence des mécanismes de ténacité de craquelage et de déformation par cisaillement. Dans les mélanges PVC/ABS il y a formation de striction, mais le blanchiment n'est pas toujours détectable. Les bandes de cisaillement semblent être formées en même temps que la craquelure et ils interagissent l'un avec l'autre [17].

Pour les résines époxydes modifiées par un copolymère polybutadiène-acrylonitrile liquide avec groupement carboxyle terminal (BNCT), la cavitation est le processus principal de ténacité suivie par la déformation par cisaillement dans la matrice. La séquence d'événements macroscopiques qui a lieu est la suivante (Figure 2.17): (a) les particules de BNCT subissent une cavitation après qu'une valeur de contrainte moyenne critique soit atteinte; (b) ces particules de BNCT ne sont plus capables de soutenir la charge, d'où la contrainte est passée au matériau; (c) avec un nombre suffisant de BNCT cavité, l'état de contrainte est changé à un état de contrainte plane. Les mécanismes qui sont responsables de la ténacité de l'époxyde modifié sont illustrés sur la Figure 2.18. Les mécanismes rencontrés sont : la déformation par cisaillement localisé, qui apparaît entre les particules de BNCT comme bandes de cisaillement (shear bands) dans la matrice; la cavitation de la matrice caoutchoutique; et le pont de particule caoutchouc en arrière du bout de la craquelure [68].

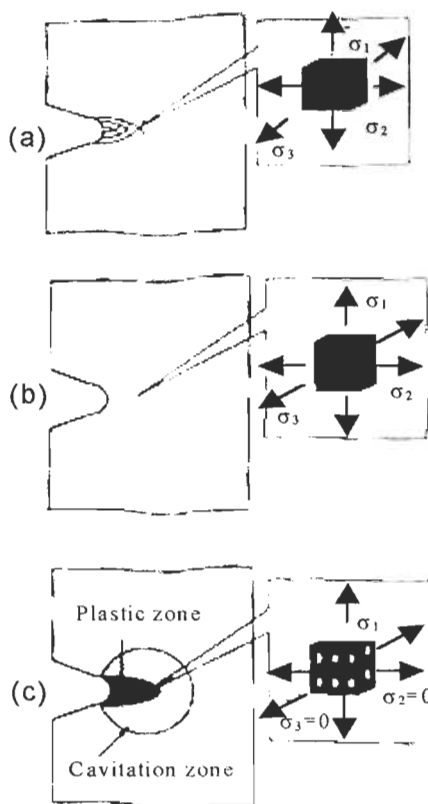


Figure 2.17 Modélisation du mécanisme de déformation d'un échantillon entaillé d'époxyde modifié avec PBCT [68].

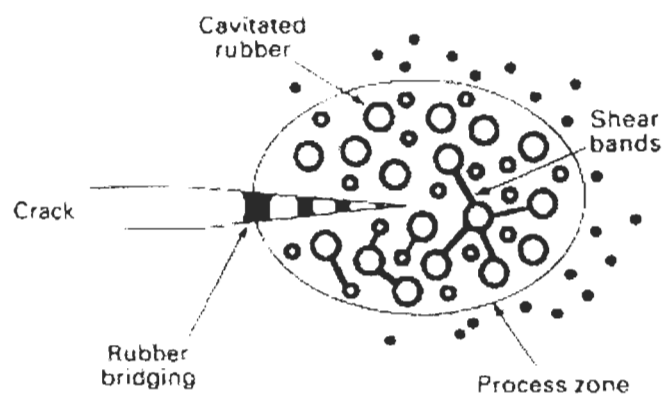


Figure 2.18 Schématisation des mécanismes de ténacité qui ont lieu dans l'époxyde modifié par BNCT [68].

2.4.3.3 Plastification locale induite par diluant

Gebizlioglu et coll., dans une première série d'articles [72, 73, 74] sur le mélange d'un homopolymère fragile de polystyrène (PS) avec du polybutadiène de faible masse moléculaire (PB), ont révélé un nouveau mécanisme de ténacité, nommé plus récemment par Spiegelberg et Cohen [75] sous le terme de plastification locale induite par diluant.

Le scénario (Figure 2.19) selon lequel se déroule ce mécanisme, comprend une matrice fragile de PS au sein de laquelle le PB est dispersé sous la forme de particules de diamètre a jouant un rôle de réservoir de volume f . Les auteurs assurent que le diamètre a est assez petit pour être assimilé dans la craquelure comme une cavité vide, sans causer de fracture prématurée. Autrement dit, la particule possède une dimension inférieure à la valeur critique. Pendant la propagation de la craquelure, l'extrémité de celle-ci englobe des réservoirs de PB le long de son chemin, et le contenu du réservoir est absorbé par les surfaces du matériel craquelé du polymère. La vitesse du phénomène décrit est supposée être plus importante que celle de la production d'une nouvelle craquelure. Pour qu'il y ait un mouillage des surfaces concaves de la craquelure par le PB, il faut que la pression exercée sur celles-ci soit négative et plus faible que la contrainte induite par la disparité des coefficients thermiques entre le PB et la matrice au niveau des cavités sphériques (réservoirs). L'extrémité et les deux bords de la craquelure sont sous pression négative. Dans ces conditions, l'équilibre de la solubilité du PB dans la région latérale de la craquelure sous contrainte doit augmenter d'une puissance. Par conséquent, il y a augmentation de la diffusion et réduction de la viscosité ainsi que de la résistance plastique. Enfin, dès lors que le PB est complètement absorbé dans la couche de matière qui entoure la craquelure, il résulte une couche de polymère plastifiant susceptible d'être facilement étiré en se transformant à son tour en matière craquelée [74].

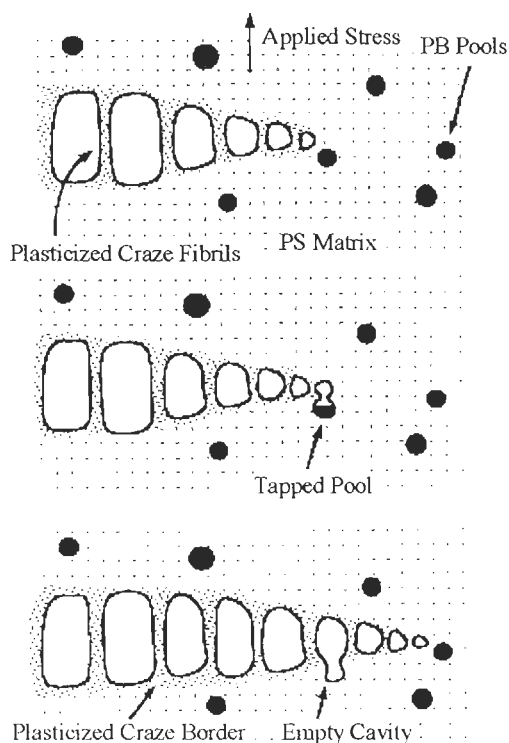


Figure 2.19 Schéma de l'absorption du PB par la craquelure[81].

Des expérimentations [72] ont démontré que le produit de la contrainte d'étirage des craquelures et du diamètre moyen des fibrilles reste constant avec la concentration de PB. Ceci est caractéristique du mécanisme de convection d'interface de ménisque (meniscus interface convection mechanism) pour la propagation de la craquelure, Figure 2.20. Les fibrilles dans la craquelure sont produites par la rupture du polymère localisé à l'interface air/concavité de la sphère (réservoir) à l'extrémité de la craquelure. Puisque le polymère est instable à des perturbations à une longueur d'onde bien définie (λ , Figure 2.20). La forme topologique de la matière craquelée, qui est composée par des trous d'air interconnectés, est produite par des convolutions répétitives du polymère d'une manière cyclique et continue [76].

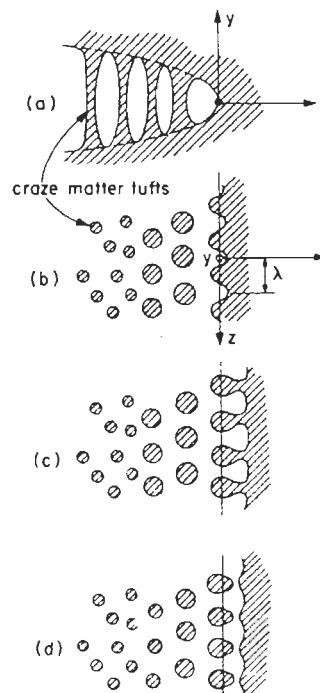


Figure 2.20 Design schématique du mécanisme de convolution d'interface de ménisque [76].

Le PB dissous dans la zone active avant l'extrémité de la craquelure joue le rôle de plastifiant. Il diminue la contrainte d'étirage des fibrilles dans la craquelure en augmentant la déformation à la rupture. Ceci continue à condition que le diamètre moyen des particules de PB soit inférieur à $1\mu\text{m}$; ce qui correspond à une concentration de PB de 1,1 %, au delà de laquelle la déformation à la rupture diminue. Il semble que la cavité vide de ces particules de grosse taille, devient un défaut critique responsable de fracture prématurée [73]. L'ajout de PB ne produit pas d'augmentation de la résistance au choc des mélanges. Cette constatation démontre une perte d'efficacité du PB comme agent plastifiant local à des taux élevés de déformation. Quelques-uns des processus qui ont lieu dans le mécanisme de ténacité, tels que le mouillage des surfaces de la craquelure par le PB et l'absorption du PB dans les fibrilles de la craquelure, ont besoin de temps pour être finalisés. L'efficacité du mécanisme est donc dépendant du taux de déformation [77].

Une deuxième série plus récente d'articles [78, 79, 80, 81] fait référence à une nouvelle technique pour l'obtention de mélanges de PS/PB. Cette technique est discutée en détail

par Qin et coll., qui ont étudié l'influence du solvant employé et de la température dans le procédé d'obtention de mélanges, de la masse moléculaire et de la structure du PB, et enfin, de la température et du taux de déformation auxquels l'échantillon est soumis pendant l'essai mécanique [78]

La Figure 2.21 montre une courbe typique de contrainte-déformation d'un échantillon, qui illustre un comportement de ténacité par dilatation plastique, autrement dit, par le développement de craquelures. Après la déformation élastique initiale, les craquelures commencent à se propager dans l'ensemble du matériel lorsque celui-ci atteint la contrainte de déformation par craquelure, σ_c (craze flow stress), et l'échantillon se déforme par les craquelures jusqu'à ce qu'il se fracture.

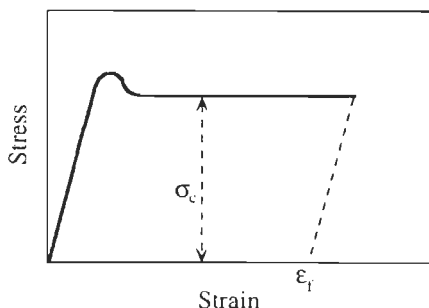


Figure 2.21 Réponse mécanique typique d'un matériau qui présente de craquelure sous contrainte uniaxiale [75].

Les résultats obtenus par Spiegelberg et coll. [80] ont montré une augmentation de la capacité d'incorporation de PB jusqu'à 4 % sans produire de fracture prématurée. Toutefois à 5 % il existe une distribution bimodale des particules qui diminue la déformation à la fracture. L'hypothèse du PB agissant comme plastifiant local a été confirmée par le fait que le module d'élasticité reste constant avec la concentration de PB. Ceci indique qu'il n'y a pas une plastification de la totalité du PS. En augmentant la concentration de PB on augmente la vitesse de propagation de la craquelure. L'accroissement de la vitesse de développement de la craquelure témoigne d'une augmentation de la capacité du mélange PS/PB à répondre au taux de déformation imposée à de contrainte de déformation par craquelure (σ_c) plus faibles. Ce qui permet atteindre à des déformations à la rupture plus importantes, et par conséquence, des

niveaux de ténacité plus élevés. Les mêmes auteurs dans un autre travail [81] ont attiré l'attention sur l'importance de choisir une combinaison matrice-diluant qui ait non seulement la morphologie désirée (distribution et taille des particules de PB) mais également qui possède l'énergie de surface nécessaire pour permettre l'étalement et le mouillage rapide de la matrice par le diluant. En réalité, le taux d'étalement est aussi important que la vitesse de craquelure. Qin et coll. [78] ont démontré que la ténacité par contrainte des mélanges de PS/PB évolue inversement à la viscosité.

2.4.4 Mécanismes de déformation dans les composites

Le comportement de la courbe de charge-déformation du polymère varie avec la présence d'un renfort. Outre la quantité et les caractéristiques physiques du renfort utilisé, l'interaction polymère/renfort joue aussi un rôle important dans la constitution de ces changements. Le renfort peut contribuer à d'autres mécanismes de fracture, tels que décrit dans la Figure 2.22. On peut citer les mécanismes retrouvés au sein de la matrice : craquelage, "voiding", fracture, déformation par cisaillement; et ceux qui se passent au niveau de la fibre : décohésion (debonding), "pull-out" et fracture [82]. L'hétérogénéité entraîne la concentration de contraintes dans le matériau et modifie la tension de la région avant la fissure. Les mécanismes de déformation peuvent varier en fonction de la composition, et auxquels se surajoutent des changements de morphologie tels que : l'aggrégation, l'orientation des particules anisotropiques, l'inversion de phases, le développement d'une structure réticulée, etc [83]

Les propriétés mécaniques des composites contenant des modifiants au choc sont fortement dépendantes du renfort (la géométrie et fraction utilisée), de l'élastomère (le type et la fraction en volume) et de la morphologie des phases, c'est-à-dire : l'organisation spatiale des composants. La dimension ainsi que la forme des domaines et de leurs fractions en volume influent énormément sur les propriétés du matériau. La morphologie d'un composite ternaire polymère/élastomère/renfort est le résultat d'un équilibre dynamique entre la *force thermodynamique* et les *forces de cisaillement* en action pendant le procédé de mélange par fusion.

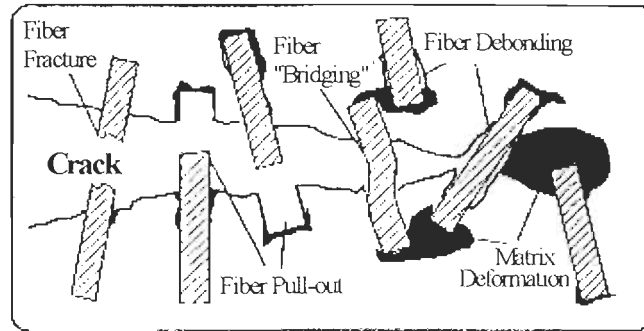


Figure 2.22 Mécanismes de fracture de thermoplastiques renforcés par des fibres discontinues [82].

Les *forces thermodynamiques* sont déterminées par l'énergie de surface libre des composantes. Le système tend toujours à produire une morphologie donnée avec le minimum d'énergie. La morphologie du composite ternaire PP/EPR/CaCO₃, par exemple, possède le minimum d'énergie libre quand les particules du renfort sont encapsulées par l'élastomère, lequel est mouillé par la matrice du polymère. L'ordre décroissant de l'énergie libre est, en effet : renfort > EPR > PP. La polarité joue aussi un rôle important dans la morphologie (Figure 2.23). L'augmentation de la polarité du PP avec le traitement par l'anhydride maléique mène à la morphologie (a), comme l'augmentation de la polarité de l'EPR mène à la morphologie (b). Le greffage d'anhydride maléique sur le PP ou l'EPR augmente de manière significative l'énergie de surface des composantes, affectant la morphologie finale par la modification des forces thermodynamiques [84].

Selon Ou et coll. [85] les propriétés du composite sont fonction de:

- l'épaisseur de la couverture d'élastomère;
- les propriétés du matériau dans cette phase;
- l'adhésion des interfaces qui se trouve entre le renfort, élastomère et matrice de polymère.

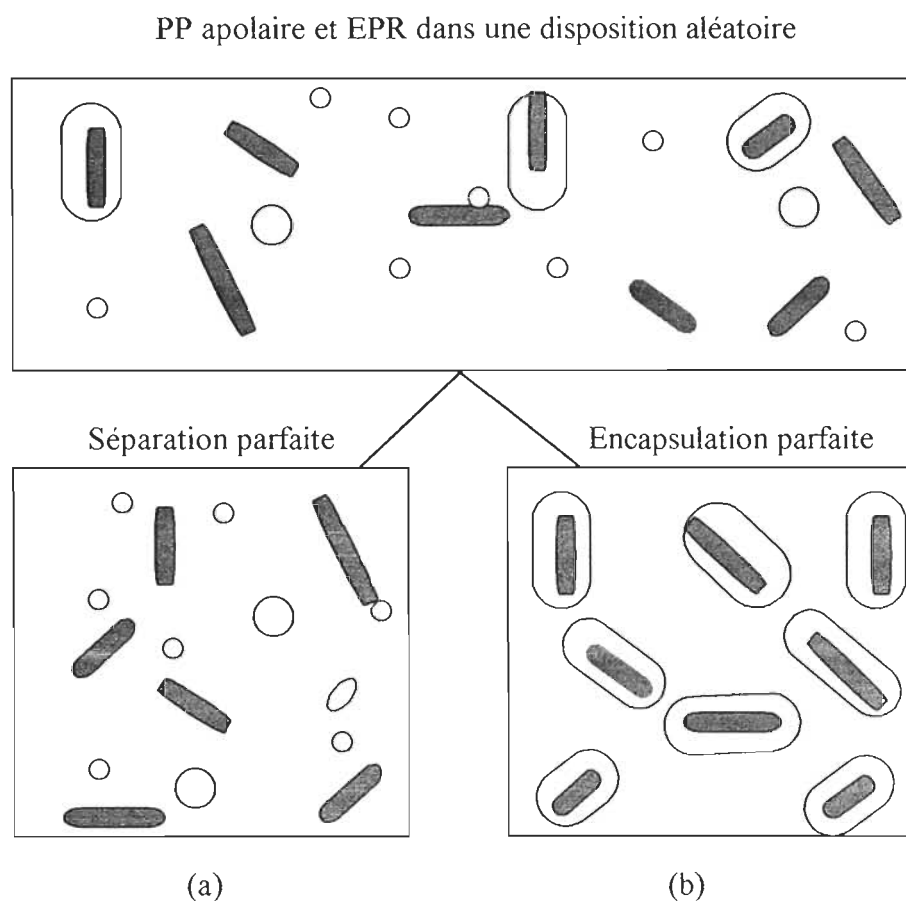


Figure 2.23 Représentation schématique du changement de morphologie du composite polypropylène/ CaCO_3 /élastomère éthylène-propylène (EPR).

Le modèle proposé par Matonis et Small [86] consiste en un mélange avec les inclusions sphériques de hauts modules d'élasticité enveloppées par une couche élastomère de bas module et dispersées partout dans la matrice appropriée. En accord avec ce modèle, les cas extrêmes sont représentés par :

- i) $R_0/R_1 = 0$, quand le matériau à trois phases dégénère en deux phases avec l'inclusion molle, composée par l'élastomère.
- ii) $R_0/R_1 = 1$, quand l'épaisseur de la couche décroît jusqu'à zéro et que le matériau à trois phases a aussi dégénéré en deux phases avec une inclusion rigide, composée par le renfort.

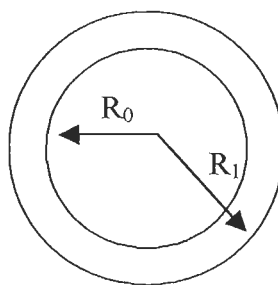


Figure 2.24 Disposition géométrique ordonnée et nomenclature d'une insertion sphérique enveloppée.

Pour que se maintienne l'insertion sphérique enveloppée, il est nécessaire que l'adhésion augmente avec le rapport R_0/R_1 . La contribution de l'inclusion de la phase rigide au module d'élasticité d'ensemble dépendra de l'aptitude de la couche molle d'élastomère à transmettre la charge de la matrice à l'inclusion. La contribution de la couche élastomère est négligée. L'épaisseur de la couche de caoutchouc est la variable la plus sensible. Pour atteindre un module d'élasticité plus élevé que la matrice, seule une couche très mince de caoutchouc est admissible ($R_0/R_1 \cong 0,999$).

Les *forces de cisaillement* dépendent de la viscosité, la température, la dimension de la particule et sa forme, ainsi que des autres paramètres rhéologiques. Ces forces tendent à enlever l'élastomère de la surface du renfort durant le mélange de ces deux composants avec le polymère fondu, et par conséquent, elles amènent à une dispersion du renfort et de l'élastomère séparés l'un de l'autre dans la matrice. Étant donné que dans la recherche proposé les paramètres rhéologiques ont été maintenus fixes, les forces de cisaillement ne varient qu'avec la viscosité des polybutadiènes utilisés.

L'hypothèse d'un composite à trois phases ordonnées (Figure 2.24) permet le design d'un matériau plus rigide et plus tenace que la matrice seule. La contribution de l'inclusion de la phase rigide à la valeur totale du module d'élasticité dépendra de l'aptitude de la phase molle (élastomère) à transmettre la charge de la matrice à l'inclusion; cette valeur est fonction des interfaces matrice/élastomère et élastomère/renfort [85]. Toutefois, il est très difficile d'obtenir un composite contenant des inclusions avec une couche d'élastomère aussi mince ($R_0/R_1 \cong 0,999$) et une bonne adhésion.

Jancar et coll. [87] ont étudié l'influence de deux cas extrêmes de morphologie (Figure 2.23) sur la rigidité et la ténacité : (a) formation des phases séparées d'élastomère et de charge et (b) la charge complètement enrobée par l'élastomère. Ils ont proposé un modèle prévisionnel, dont la limite supérieure du module d'élasticité est déterminée par la morphologie (a) et la limite inférieure est obtenue par la morphologie (b).

On peut donc obtenir des composites avec propriétés intermédiaires à partir d'une morphologie contenant des inclusions rigides (charge), des inclusions molles (élastomère) et des particules rigides enrobées par d'élastomère. D'après cette étude, nous avons opté pour un mélange manuel des composants avant de les verser dans le mélangeur à deux rouleaux. Aucun prétraitement des fibres de cellulose n'a été réalisé.

CHAPITRE 3 - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1 Matériaux

Les matériaux choisis pour cette étude sont : une résine commerciale de polyéthylène linéaire de basse densité (PELBD), en poudre obtenue de la compagnie NOVAPOL du Canada; les fibres de cellulose obtenues de la compagnie Filler International Corporation des É.-U. ; les polybutadiènes liquides obtenus de la compagnie KAUCUK de la République Tchèque; et le peroxyde de di-cumyle obtenu de la compagnie Aldrich.

3.1.1 Matrice : polyéthylène linéaire de basse densité

Tableau 3.1 Propriétés du PELBD (NOVAPOL).

Propriétés	ASTM	Unités SI
Indice de fluidité	D 1238	2,0 g/10min
Densité	D 792	0,918 g/cm ³

ASTM = American Society for Testing and Materials

3.1.2 Renfort: alpha-cellulose (Filler International Corporation).

- Propriétés physiques :
- Humidité : 5-7 %
- Densité apparente : 1,40 g/cm³
- Viscosité : 0,0065 Pa.s
- Surface spécifique : 3,33 m²/g
- Tamisage :

% restant à la maille 40 : 1-2 %;

% qui passe à travers la maille 100 : 85-95 %;

% qui passe à travers la maille 200 : 55-60 %.

- Analyse de la longueur des fibres :

Tableau 3.2 Analyse de la longueur des fibres.

	Pourcentage de fines (%)	Longueur (mm)
Moyenne arithmétique	84,16	0,156
Moyenne en poids	68,58	0,209

3.1.3 Élastomère : polybutadiène (KAUCUK)

- Structures chimiques des polybutadiènes :

1,2-vinyl : 60 %;

1,4-trans : 25 %;

1,4-cis : 15 %.

- Caractéristiques des polybutadiènes :

Tableau 3.3 Caractéristiques des polybutadiènes.

	PBL	PBHT	PBIT	PBCT1	PBCT2
\overline{M}_n (g/mol)	2410	2600	3740	2250	3070
\overline{M}_w (g/mol)	3004	3000	5520	3580	6300
DMM ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$)	1,25	1,15	1,48	1,59	2,05
Viscosité (Pa.s) (Brookfield) à 25°C	6,93	19,00	32,60	54,00	109,00
Densité (g/ml) à 25°C	0,90	0,89	1,15	0,94	0,92
[-OH] (mmol/g)	-	0,723	-	-	-
[-NCO] (mmol/g)	-	-	2,06	-	-
[-COOH] (mmol/g)	-	-	-	0,88	0,82
Anhydride maléique résiduel (%)	-	-		0,03	0,32

PBL: polybutadiène liquide.

PBHT: polybutadiène avec groupement hydroxyle terminal.

PBIT: polybutadiène avec groupement isocyanate terminal.

PBCT 1: polybutadiène avec deux groupements carboxyles.

PBCT 2: polybutadiène avec trois groupements carboxyles.

\overline{M}_n : masse moléculaire moyenne en nombre

\overline{M}_w : masse moléculaire moyenne en poids

DMM : indice de polydispersion

[] : concentration du radical lié.

La distribution du pourcentage de fonctionnalité moyenne (en nombre) de OH du PBHT est :

aucun groupement fonctionnel OH $f_0 = 1,3 \%$;

un groupement fonctionnel $f_1 = 7,6 \%$;

deux groupements fonctionnels $f_2 = 91,1 \%$.

3.1.4 Amorceur: peroxyde de di-cumyle 98 % (ALDRICH)

3.2 Plan expérimental

Dans un premier temps, on a appliqué le plan expérimental pour analyser les propriétés mécaniques des composites de la cellulose qui contenaient du polybutadiène et du PDC. Dans une deuxième phase on a choisi le point central, ainsi que les points axiaux du plan pour faire une comparaison entre les composites selon le polybutadiène et les composites de référence, tels que PELBD/Cellulose et PELBD/Cellulose/PDC. Finalement, on a choisi uniquement le point central pour une analyse en profondeur des composites contenant PBL et PBCT1.

Le plan expérimental choisi pour analyser les variables a été le plan composite central (central composite design, CCD). Pour un modèle quadratique, l'avantage de ce plan sur le plan factoriel est d'utiliser 5 niveaux pour chaque facteur au lieu de 3, en réalisant un minimum de 15 expériences au lieu de 27.

3.2.1 Variables du système

La matrice du composite est de PELBD. Ainsi sa concentration varie avec la concentration des autres composantes, ou les facteurs indépendants, c'est-à-dire que sa concentration est :

$$\%PELBD = 100\% - \%A - \%B - \%C \quad \text{Éq. 3.1}$$

Les facteurs choisis comme variables indépendantes sont les suivants :

- A - Contenu en cellulose (%);
- B - Contenu en polybutadiène (%);
- C - Contenu en peroxyde de di-cumyle (%).

Les variables dépendantes sont :

- Propriétés mécaniques de résistance à la traction;
- Propriété mécanique de résistance au choc.

3.2.2 Composition des composites

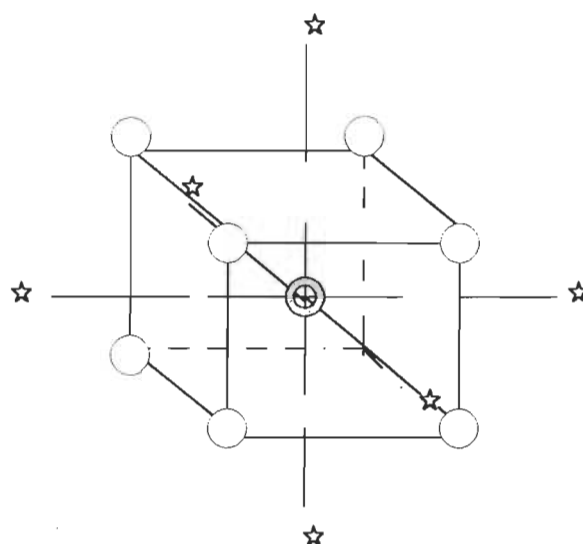
Le CCD choisi est rotationnel et contient trois facteurs, c'est à dire, 4 composants. Les pourcentages en poids des composants sont montrés dans le Tableau 3.4. La disposition des points relatifs à chaque composition dans CCD pour trois facteurs peut être visualisée dans la Figure 3.1 [88]. Les caractéristiques de ce plan expérimental sont les suivantes:

- K= nombre de facteurs = 3;
- $n_F = 2^k$ = nombre d'essais dans le plan factoriel = 8;
- nc = nombre de points centraux = 3;
- na = nombre de points axiaux = 6;
- $\alpha = (n_F)^{1/4} = 1,682$;
- Total des expériences : 17.

Tableau 3.4 Pourcentage en poids des composants selon son niveau dans le plan expérimental.

Variables	$-\alpha$ (%)	-1 (%)	0 (%)	1 (%)	α (%)
Fibre de cellulose	8,18	15,00	25,00	35,00	41,82
Polybutadiène	0,64	2,00	4,00	6,00	7,34
Peroxyde de di-cumyle	0,0064	0,0200	0,0400	0,0600	0,0734

La variabilité du système a également été évaluée, de même que le modèle du CCD employé pour constituer des équations de prédiction.



- ⊙ Représente les points centraux;
- Représente les points factoriels;
- ☆ Représente les points axiaux, chacun étant à une distance α du centre.

Figure 3.1 Diagramme du plan composite central avec 3 facteurs.

3.2.3 Analyse statistique

De plus en plus, le design expérimental statistique est utilisé pour minimiser le nombre d'expériences nécessaires et pour amener à un modèle avec paramètres estimés, et ce, avec un minimum de variance. Dans le domaine des composites, on peut mentionner le travail de Kokta et coll. [89, 90], Khunova et coll. [91]. Tous les auteurs ont obtenu des équations qui montrent le rapport entre les propriétés mécaniques et la composition du composite.

L'analyse statistique des résultats à l'aide du logiciel Statistica permet d'obtenir la table d'ANOVA (Analysis of variance) et les graphiques en trois dimensions, établis à partir des équations des modèles, qui sont montrés dans ce chapitre [92].

L'étude des facteurs et de leurs interactions se fait à l'aide des variables codées, qui leurs sont associées au moyen des coefficients d'un modèle polynomial. Dans notre cas, le modèle mathématique donné par un plan composite central (CCD) est du type :

$$Y = b_0 + b_1A + b_2A^2 + b_3B + b_4B^2 + b_5C + b_6C^2 + b_7AB + b_8AC + b_9BC \quad \text{Éq. 3.2}$$

Où,

A = Cellulose

B = Polybutadiène

C = Peroxyde de di-cumyle (PDC)

La méthode de calcul employée pour codifier les paramètres (valeurs relatives) ou les ramener en valeurs absolues (valeurs réelles) est présentée ci-après[88, 93] :

$$x_j = 2 \frac{f_j - \bar{f}_j}{d_j} \quad \text{Éq. 3.3}$$

$$f_j = \frac{x_j d_j}{2} + \bar{f}_j \quad \text{Éq. 3.4}$$

ici : x_j = valeur codifiée du paramètre j ;

f_j = valeur réelle du paramètre j ;

\bar{f}_j = valeur réelle moyenne du paramètre j ;

d_j = différence entre les valeurs maximale et minimale du paramètre j en valeur réelle.

L'applicabilité des modèles obtenus a été évaluée en fonction du coefficient de régression au carré (R^2) et du coefficient de régression ajusté au carré (R^2_a).

Le test de signification du rapport F a été appliqué au modèle et aux effets. Si la valeur du rapport F du modèle (F_{mod}) est supérieure à celle de la table de distribution (rapport F critique, F_c), le modèle est significatif, si au contraire, cette valeur lui est inférieure, le modèle, avec tous les termes, est non significatif, c'est-à-dire que le meilleur modèle est $Y = b_0$. Pour connaître la valeur du rapport F_c du modèle, on doit fixer le niveau de probabilité (p) et calculer les degrés de liberté dl_1 et dl_2 , tel que $F_c = F(p; \alpha_1; \alpha_2)$. Dans le cas étudié et pour un niveau de confiance de 95 %, la valeur du F_c doit être

supérieure à 3,68 ($F_c(0,05; 9; 7)$). Le degré de variabilité résultant du manque d'ajustement reflète l'adéquation entre le modèle et le type de réponse. Si la valeur du rapport F dû au manque d'ajustement (F_{maj}) du modèle est inférieure à celle de la table de distribution au niveau de confiance établie de 95 % ($F_c(0,05; 5; 2) = 19,3$) le modèle est adéquat (ou prévisionnel). Si au contraire, elle lui est supérieur, le modèle est inadéquat. L'inadéquation peut être attribuée à l'omission d'un ou plusieurs facteurs importants, ce qui affecte la réponse, et/ou à l'omission d'un, ou de plusieurs termes, d'ordre supérieur dans le modèle proposé, dont on a besoin pour bien expliquer les caractéristiques de la réponse. On compare la valeur de la moyenne au carré de la somme des pures erreurs (MS_{PE}) avec la moyenne au carré de la somme des erreurs (MSE), pour détecter l'origine de la variabilité restant après élimination des variabilités causées par les facteurs et les interactions, présentées par le modèle. Cette variabilité peut résulter soit d'un problème de reproductibilité des données soit d'un défaut d'ajustement de la courbe aux points expérimentaux. Si, en réalité, la variabilité résiduelle est significativement plus grande que la variabilité de la pure erreur, on peut conclure qu'il reste encore une certaine variabilité statistiquement significative, mais elle ne peut être attribuée à des différences entre les groupes, et par conséquent, il y a un manque complet d'ajustement du modèle en question.

L'analyse des coefficients d'un modèle synergique correspond à une étude quantitative des facteurs alors que la qualité prévisionnelle d'un modèle correspond à une étude quantitative des réponses. Ce n'est pas parce qu'un modèle n'est pas prévisionnel, que les effets principaux et les effets d'interaction sont mal identifiés.

Le rapport F, dans la table d'ANOVA mesure si un facteur contribue significativement à la variabilité de la réponse. S'il n'y a pas d'effet, le rapport doit être près de 1. On détermine l'importance d'un facteur à un niveau de confiance spécifié en comparant le rapport F calculé avec celui de la table de distribution F. Si le rapport est supérieur à celui de la table de distribution de F (F_c), l'effet est important. Les valeurs de p sont aussi très utiles pour déterminer les effets importants. On peut interpréter $(1 - p) 100$ % comme étant le niveau de confiance permettant d'affirmer que le terme appartient au modèle, p étant le niveau de probabilité. La détermination des effets

significatifs et non significatifs est effectuée à l'aide de diagrammes de Pareto standardisés. Ce type de diagramme est analogue aux diagrammes de Pareto réguliers, mais les effets sont divisés par leur erreur standard respective. La ligne pointillée représente un niveau de confiance de 95 % (une valeur de 2,36 des effets standardisés). Les valeurs des facteurs situées sur cette ligne ou au-delà sont donc considérées significatives. Les effets linéaires et quadratiques sont désignés respectivement par les lettres capitales L et Q entre parenthèses dans les diagrammes de Pareto.

Par ailleurs, les facteurs non significatifs ont été éliminés du modèle au moyen d'une régression par étape du type "stepwise". Afin de pouvoir comparer des modèles comportant peu de termes à des modèles en comprenant un plus grand nombre, on a fait l'analyse de variance ANOVA, puis on a analysé les coefficients de régression au carré (R^2) et les coefficients de régression ajustés au carré (R^2_a), après l'élimination des facteurs non significatifs. Comme le coefficient de corrélation multiple au carré est fonction du nombre de termes du modèle et de la taille de l'échantillon, R^2_a a été choisi pour la comparaison des modèles, car il prend en considération le nombre d'essais et le nombre de termes (degrés de liberté, dl). Toutes les surfaces de réponse montrées dans ce chapitre sont basées sur les modèles obtenus après régression.

En guise de rappel, voici les équations utilisées dans les analyses des modèles :

- Somme totale au carré, SST :

$$SST = \sum_{u=1}^N \left(Y_u - \bar{Y} \right)^2 \quad \text{Éq. 3.5}$$

Y_u = réponse observée

\bar{Y} = réponse moyenne

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{u=1}^N Y}{N} \quad \text{Éq. 3.6}$$

N = nombre total d'observations

- Somme des régressions au carré, SSR :

$$SSR = \sum_{u=1}^N \left(\hat{Y}(x_u) - \bar{Y} \right)^2 \quad \text{Éq. 3.7}$$

\hat{Y} = réponse prédite

- Somme des erreurs au carré, SSE :

$$SSE = \sum_{u=1}^N \left(Y_u - \hat{Y}(x_u) \right)^2 \quad \text{Éq. 3.8}$$

- Rapport F du modèle, F_{mod} :

$$F_{\text{mod}} = \frac{MSR}{MSE} = \frac{SSR / (np - 1)}{SSE / (N - np)} = \frac{SSR / dl_1}{SSE / dl_2} \quad \text{Éq. 3.9}$$

MSR = moyenne au carré de la somme des régressions

MSE = moyenne au carré de la somme des erreurs

np = nombre de paramètres

N = nombre total d'observations

- Coefficient de régression au carré, R^2 :

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad \text{Éq. 3.10}$$

- Coefficient de régression ajusté au carré, $R^2\alpha$:

$$R^2\alpha = 1 - \left(R^2 - 1 \right) \left(\frac{N - 1}{N - p} \right) \quad \text{Éq. 3.11}$$

- Somme des pures erreurs au carré, SS_{PE} :

$$SS_{PE} = \sum_{l=1}^n \sum_{u=1}^{nl} \left(Y_{ul} - \bar{Y}_l \right)^2 \quad \text{Éq. 3.12}$$

- Somme des manques d'ajustement au carré, SS_{LOF} :

$$SS_{LOF} = SSE - SS_{PE} = \sum_{l=1}^n rl \left(\hat{Y}_l - \bar{Y}_l \right)^2 \quad \text{Éq. 3.13}$$

rl = réplique de l'observation au point l

- Rapport F dû au manque d'ajustement :

$$F_{maj} = \frac{MS_{LOF}}{MS_{PE}} = \frac{SS_{LOF} / (n - np)}{SS_{PE} / (N - n)} = \frac{SS_{LOF} / dl_1}{SS_{PE} / dl_2} \quad \text{Éq. 3.14}$$

MS_{LOF} = moyenne au carré de la somme des manques d'ajustement.

MS_{PE} = moyenne au carré de la somme des pures erreurs

n = nombre de points d'observation différents

np = nombre de paramètres

N = nombre total d'observations

3.3 Mise en forme des échantillons

Les composants du composite sont mélangés à l'aide d'un mélangeur à deux rouleaux. Le mélangeur à rouleaux est un C.W. Brabender, modèle no. 065. Après 10 minutes à 170 °C, le matériau doit refroidir à température ambiante.

Les composites sont broyés de manière grossière à l'aide d'un moulin Granu Grinder, de la compagnie C.W. Brabender; ensuite ils passent dans un deuxième moulin de petite taille jusqu'à maille 20.

L'obtention des éprouvettes pour l'essai de résistance à la traction et au choc est faite par moulage par compression dans une presse de la compagnie Carver Laboratory. Le moulage s'effectue à une température de 170 °C pendant 5 minutes à une pression de 28 MPa. Après ce temps, les échantillons sont refroidis sous pression pendant 10 minutes grâce à un circuit d'eau froide intégré dans la presse.

La mise en forme des échantillons, à partir d'une composition des matériaux prédéfinie selon le plan établi dans la section précédente, est présentée dans le diagramme suivant :

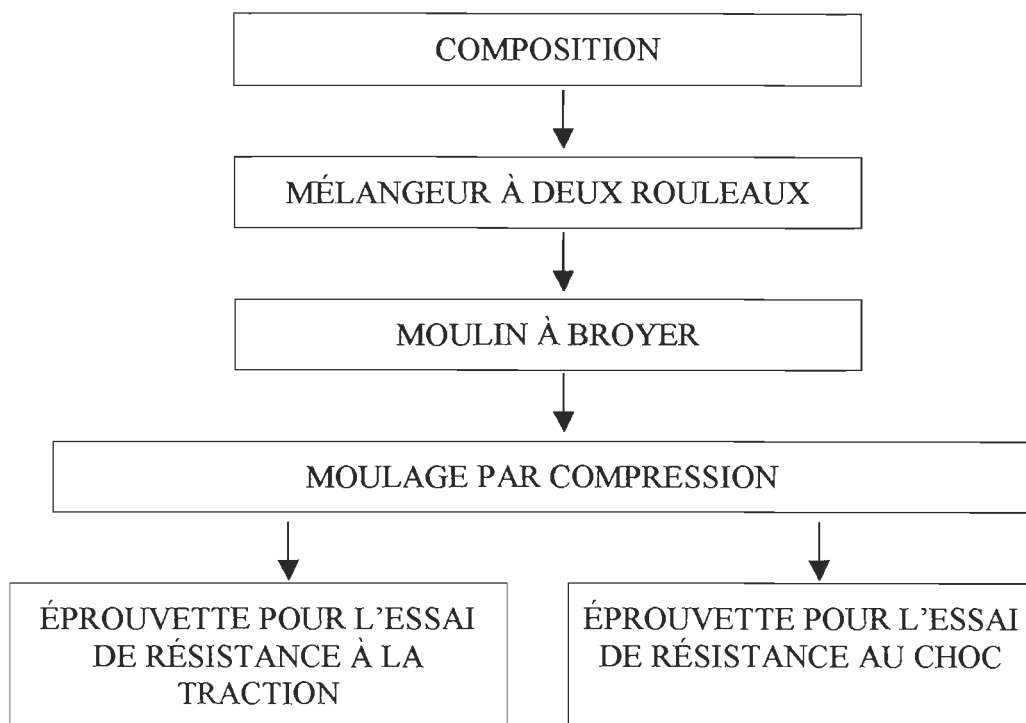


Figure 3.2 Diagramme de la fabrication du composite.

3.4 Les méthodes spectroscopiques

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'identification et de dosage non destructive, basée sur l'étude de l'absorption (ou de la réflexion), par l'échantillon, des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et 1000 μm [94].

L'examen des polybutadiènes liquides a été réalisé avec des cellules à parois démontables. On a écrasé modérément une gouttelette de l'échantillon entre deux disques de KBr.

3.4.1 Estimation de la concentration isomères du polybutadiène.

Dans la Figure 3.3 les lignes droites XX' et YY' sont les lignes de référence. Les lignes ABC et DEF sont désignées à travers du maximum des bandes, point B, à 10.3 μm (967 cm^{-1}) et point E à 11 μm (910 cm^{-1}), en coupant XX' aux points A et D et l'axe x aux points C et F. La ligne GHF est désignée à travers du maximum de la bande H à 13.6 μm (736 cm^{-1}), en coupant YY' au point G et l'axe x au point J [95]. Les

absorptions mesurées à 10,3 μm , 11,0 μm et 13,6 μm sont converties en concentration en utilisant les coefficients d'extinction respectivement égaux à 82, 120 et 25.

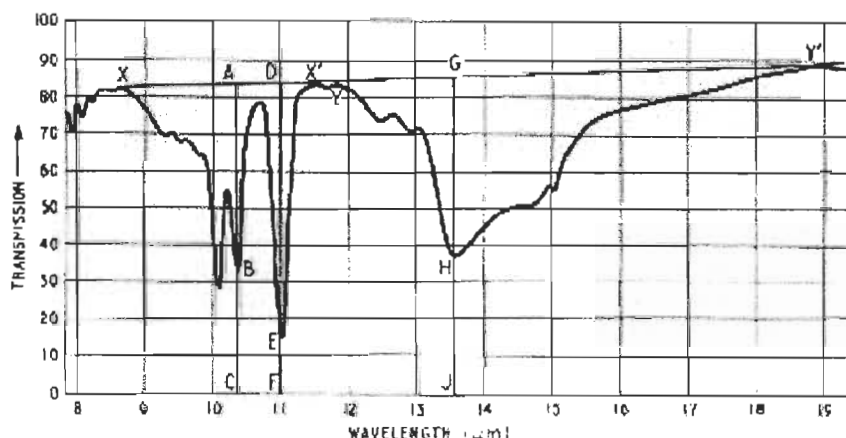


Figure 3.3 Bandes des isomères 1,4-trans à 967 cm^{-1} , 1,2-vinyle à 910 cm^{-1} et 1,4-cis à 736 cm^{-1} du polybutadiène [95].

$$\text{Isomère 1,4-trans} \quad \text{Absorbance} = \log_{10} (AC / BC) = A_1 \quad \text{Éq.3.15}$$

$$\text{Isomère 1,2-vinyle} \quad \text{Absorbance} = \log_{10} (DF / EF) = A_2 \quad \text{Éq.3.16}$$

$$\text{Isomère 1,4-cis} \quad \text{Absorbance} = \log_{10} (GJ / HJ) = A_3 \quad \text{Éq.3.17}$$

$$\text{Isomère 1,4-trans (\% en poids)} = \frac{A_1/86}{A_1/86 + A_2/120 + A_3/25} * 100 \quad \text{Éq.3.18}$$

$$\text{Isomère 1,2-vinyle (\% en poids)} = \frac{A_2/120}{A_1/86 + A_2/120 + A_3/25} * 100 \quad \text{Éq.3.19}$$

$$\text{Isomère 1,4-cis (\% en poids)} = \frac{A_3/25}{A_1/86 + A_2/120 + A_3/25} * 100 \quad \text{Éq.3.20}$$

3.5 Analyse thermique

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) consiste en une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la différence de température de l'échantillon et d'une référence inerte pendant le chauffage.

Les analyses à température cryogénique (de -80 à 0 °C) ont été faites en utilisant l'appareil DSC 2920, TA Instrument, tandis que les autres analyses ont été faites à l'aide de l'appareil DSC 7, Perkin-Elmer. L'étalonnage dans le premier équipement a été fait avec l'eau et l'indium (de -80 à 10 °C), le second avec l'indium et le zinc (de 50 à 450 °C).

3.5.1 Réticulation

La sensibilité à la réaction de réticulation des polybutadiènes avec différents groupements terminaux en présence de peroxyde de di-cumyle a été étudiée en analysant les chaleurs de réaction, obtenues au cours de 2 cycles comme montré dans le Tableau 3.5:

Tableau 3.5 Les condition des essais thermiques.

	Température (°C)	Temps (min)	Taux de chauffage ou de refroidissement (°C/min)
1 ^{er} cycle	170	10	10
	250	0	100
	30		
2 ^{ème} cycle	250	0	10
	450	0	100
	30		

Dans le premier temps du premier cycle, on a repris les conditions de température (170 °C) et temps (10 min) de la mise en forme des composites et on a mesuré la chaleur de réaction des polybutadiènes (ΔH_{1a}). Dans un second temps , on effectue un balayage jusqu'à 250 °C à raison de 10 °C/min, dans le but de vérifier si la réaction a été complète ou non après cette période (ΔH_{1b}). Dans le deuxième cycle on a obtenu la chaleur de

réaction de réticulation thermique par un balayage à la vitesse de 10 °C/min jusqu'à 450 °C (ΔH_2). Le poids d'échantillons a varié entre 15,0 à 15,5 mg.

3.5.2 Température de transition vitreuse (Tg)

Pour obtenir la valeur de la Tg des polybutadiènes, une analyse à températures négatives (entre -100 et 25 °C) est effectuée tandis que le chauffage est augmenté à raison de 10°C/min. La Tg est sensible aux changements entraînés par la réticulation [96]. Le poids d'échantillons a varié entre 15,0 à 15,5 mg.

3.5.3 Enthalpie de fusion et de déshydratation

L'analyse thermique des composites a été faite par balayage de 0 à 200 °C à la vitesse de 10 °C/min. La cellulose pure montre une courbe endothermique à cause de la déshydratation (ou désorption de l'eau) entre 80 et 160 °C. Cette plage de températures englobe la température de fusion du polyéthylène. Ainsi, dans les composites qui contiennent les fibres de cellulose; la cristallinité de la matrice de polymère autant que l'eau absorbée par la fibre peuvent contribuer à l'apparente enthalpie de fusion. Le poids d'échantillons a varié entre 5,0 à 5,5 mg.

3.6 Rhéomètre de couple

Le rhéomètre de couple consiste en deux vis jumelées qui tournent en sens inverse, à vitesse constante (80 tours par minute dans ce travail) dans une chambre bi-cylindrique, Figure 3.4 [97].

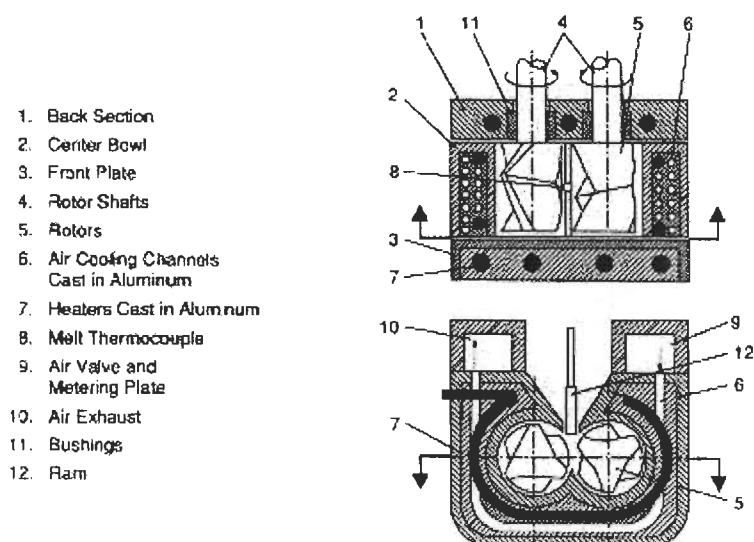


Figure 3.4 Diagramme schématique du rhéomètre de couple [97].

Les composants du composite ont été mélangés avant d'être versés dans l'appareil. Un poids de 50 g de composite a été maintenu constant. La température du système (chambre et vis) est portée à 170 °C, et est mesurée à l'aide des thermocouples. Le Rhéomix mesure et règle le couple nécessaire pour maintenir les vis à vitesse de rotation constante, quelle que soit la viscosité du mélange. L'homogénéité du mélange est atteinte quand la température et le couple se stabilisent.

Au moyen de cette analyse on a observé la réactivité des composants des composites, et un graphique typique est montré sur la Figure 3.5. Les composites étudiés ont été ceux qui constituent le polybutadiène liquide (PBL) et le polybutadiène avec groupement terminal carboxyle (PBCT1).

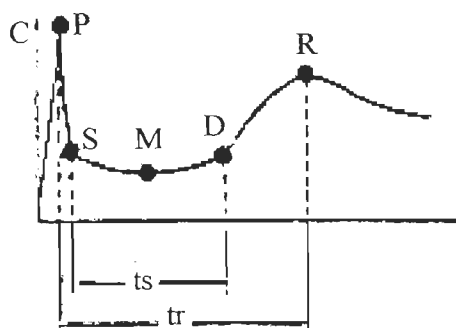


Figure 3.5 Graphique typique d'une expérience de réaction de réticulation. Le couple (C) est représenté en fonction du temps.

P = pic de charge

S = point de stabilité

M = point moyen

D = début de la réticulation

R = point de réticulation maximum;

t_s = temps de stabilisation;

t_r = temps de réticulation;

3.7 Propriétés mécaniques

3.7.1 Essai de résistance à la traction

L'essai de traction consiste à soumettre une éprouvette, de section régulière, à une déformation unidirectionnelle de vitesse constante; on enregistre alors la charge en fonction de la déformation [71].

L'analyse de résistance à la traction est faite avec des éprouvettes du type V de la norme ASTM D 638-86. Le test de traction a été effectué à l'aide d'un équipement Instron Tester, modèle 4201. La vitesse de déplacement des mâchoires est de 10 mm/min. Les essais effectués sur au moins 5 éprouvettes de chaque matériau se poursuivaient jusqu'à la rupture de l'échantillon ou jusqu'à la limite de déplacement de l'appareil. Selon les courbes de charge-déformation (Figure 3.6) on peut déterminer les caractéristiques suivantes pour chaque composite.

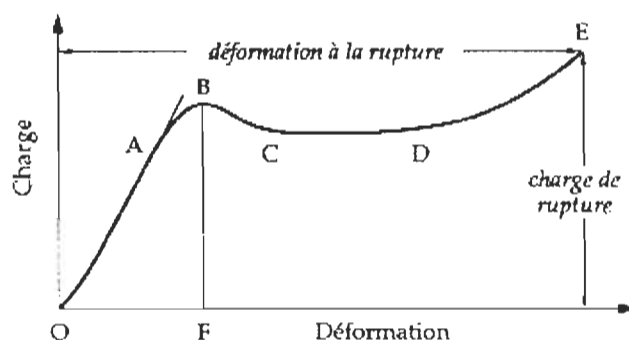


Figure 3.6 Courbe charge-déformation pour un polymère thermoplastique ductile, comme le PELBD [37].

- Module de Young (MY), selon l'équation 3.21:

$$MY = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Éq. 3.21}$$

$$\sigma = \frac{W}{A_0} \quad \text{Éq. 3.22}$$

W = charge

A_0 = aire de la section transversale initiale

$$\varepsilon = \frac{Dm - D_0}{D_0} \quad \text{Éq. 3.23}$$

Dm = distance mesurée entre les repères à un moment donné.

D_0 = distance initiale entre repères = 7,62mm.

- Contrainte au seuil d'écoulement (CSE);
- Déformation au seuil d'écoulement (ε_{se});
- Énergie au seuil d'écoulement (E_{se});

E_{se} = aire de la courbe jusqu'au point où la pente devient nulle au seuil d'écoulement (OBF).

- Déformation maximale (ε_m);
- Ténacité (T) : rapport énergie sur volume, elle correspond au travail réalisé pour déformer le matériau.

$$T = \frac{E_r}{D_0 * b * a} \quad \text{Éq. 3.24}$$

E_r = énergie au point de rupture = aire de la courbe jusqu'au point de rupture (OE)

b = largeur d'éprouvette

a = épaisseur d'éprouvette

3.7.2 Essai de résistance au choc

L'essai de résistance au choc consiste à soumettre l'échantillon à une fracture à haute vitesse; on enregistre alors l'énergie nécessaire à l'obtention de la fracture [71].

L'analyse de résistance au choc est faite selon la norme ASTM D 1822-84, en utilisant l'équipement Impact Tester, modèle TMI, n. 43-01. Le test est du type L de choc-traction. Les essais ont été effectués sur 10 éprouvettes de chaque matériau.

$$RC = \frac{E_F}{A} \quad \text{Éq. 3.25}$$

E_F = énergie pour fracturer l'échantillon

A = aire de la section transversale de l'échantillon

3.8 Les propriétés mécaniques dynamiques

Les propriétés mécaniques dynamiques des matériaux ont été mesurées avec l'analyseur mécanique dynamique (DMTA, "Dynamic Mechanical Thermal Analyser") de Polymer Laboratories. Les matériaux granulés étaient préalablement moulés en plaques d'environ $1,5 \times 10 \times 80 \text{ mm}^3$ à 170°C pendant 5 minutes. Les éprouvettes circulaires de 5 mm de diamètre étaient simplement encastrées et soumises à une oscillation d'amplitude de $64 \mu\text{m}$. On a réalisé un balayage à une déformation constante sur l'éprouvette à la fréquence de 1 Hz de -100 à 130°C . Les échantillons circulaires ont été sollicités en cisaillement.

Cette analyse mesure la déformation d'un matériau en réponse à une force de vibration. Si l'on impose une déformation (ε) unidirectionnelle de forme sinusoïdale à un matériau, cette déformation sera définie par rapport au temps (t) par la relation [37]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin wt \quad \text{Éq. 3.26}$$

w = fréquence de sollicitation

ε_0 = amplitude

t = temps

Si le matériau est viscoélastique, la contrainte (σ) correspondante à cette déformation sera:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Éq. 3.27}$$

où

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad \text{Éq. 3.28}$$

δ = angle de déphasage ou angle de perte

Si ce même matériau est parfaitement élastique, le déphasage est nul. La contrainte est constituée de deux composantes: une d'amplitude $\sigma_0 \cos \delta$ en phase avec la déformation, l'autre d'amplitude $\sigma_0 \sin \delta$ présentant un déphasage de 90° avec la déformation. Il est possible de définir deux modules dynamiques: G' en phase avec la déformation, et G'' présentant un déphasage de 90° avec la déformation.

Le module de cisaillement dynamique (G') (équation 3.29), le module de cisaillement de perte (G'') (équation 3.30) et la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$) (équation 3.31) sont déterminés à partir de ces mesures.

$$G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{Éq. 3.29}$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad \text{Éq. 3.30}$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Éq. 3.31}$$

En utilisant la notation complexe on obtient le module complexe (G^*):

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{Éq. 3.32}$$

3.9 Microscopie à balayage électronique

La morphologie des composites a été examinée avec un microscope à balayage électronique Zeiss, modèle DSM 940A.

La morphologie des composites a été observée dans deux types d'échantillons : la surface fracturée des échantillons, qui a été obtenue à l'aide de l'essai de résistance au choc à la température ambiante; la surface de la section transversale, obtenue à l'aide d'un microtome à -130 °C, à partir des échantillons moulés pour l'essai mécanique dynamique.

Un revêtement d'or a été appliqué sous vide sur les surfaces. Et les images ont été faites à une tension constante de 15 kV.

CHAPITRE 4 - RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Propriétés mécaniques

4.1.1 Résistance au choc

4.1.1.1 Analyse des modèles

Les modèles de résistance au choc des composites comportant la totalité des termes ont une valeur de R-carré très satisfaisante (Tableau 4.1). Tous les modèles, sauf celui de PBCT2, ont au moins un terme différent de zéro. Dans le cas du composite de PBCT2, comme pour les autres modèles, la valeur moyenne au carré de la somme des pures erreurs (MS_{PE}) est très basse, par rapport à la valeur de la moyenne au carré de la somme des erreurs (MSE). La variabilité du modèle est donc due à un manque d'ajustement. Il faut abaisser le niveau de confiance au-dessous de 89 % pour considérer ce modèle mathématique comme différent d' $Y=b_0$. Dans les Tableaux qui suivent, les valeurs entre parenthèses représentent les degrés de liberté α_1 et α_2 , dans cet ordre.

Tableau 4.1 Analyse des modèles de la résistance au choc.

Composites à base de :	R^2	R^2_a	MSE	Fmod	p (9;7)	MS_{PE}	Fmaj	p (5;2)
PBL	0,916	0,808	658,29	8,46	0,0051	108,33	8,11	0,1134
PBHT	0,957	0,901	381,92	17,22	0,0005	44,33	11,66	0,0809
PBCT1	0,800	0,543	676,49	38,44	0,0000	33,33	15,19	0,0634
PBCT2	0,769	0,472	781,88	2,59	0,1115	1,00	1094,23	0,0009
PBIT	0,850	0,658	565,95	4,42	0,0314	121,33	6,13	0,1462

F_c modèle (0,05; 9; 7) = 3,68

F_c manque d'ajustement (0,05; 5; 2) = 19,3

On a éliminé les effets non significatifs de tous les modèles, y compris celui du composite PBCT2 et on a refait les analyses; dont les résultats sont montrés dans le Tableau 4.2. On constate d'après le rapport Fmod, que le modèle, sans les facteurs non significatifs du composite de PBCT2, a au moins un de ses termes différent de zéro à un

niveau de confiance de 99,5 %. Toutefois, le rapport F dû au manque d'ajustement est encore très élevé et la valeur de R-carré est la plus basse parmi tous les modèles.

Tableau 4.2 Analyse des modèles modifiés de la résistance au choc.

Composites à base de :	R^2	R^2_a	MSE	Fmod	p (dl_1 ; dl_2)	MS_{PE}	Fmaj	p (dl_1 ; dl_2)
PBL	0,841	0,805	667,20	23,01	0,0000 (3,13)	108,33	7,10	0,1299 (11,2)
PBHT	0,911	0,890	424,90	44,19	0,0000 (3,13)	44,33	11,14	0,0852 (11,2)
PBCT1	0,719	0,701	443,41	38,44	0,0000 (1,15)	33,33	15,19	0,0634 (13,2)
PBCT2	0,526	0,459	801,73	7,79	0,0053 (2,14)	1,00	935,19	0,0011 (12,2)
PBIT	0,814	0,771	379,39	18,94	0,0000 (3,13)	121,33	3,51	0,2423 (11,2)

Les valeurs de R^2_a des composites de PBL, de PBHT et de PBCT2 après élimination des facteurs non significatifs (Tableau 4.2), sont plus basses que celles montrées au Tableau 4.1, relatives aux modèles contenant la totalité des termes. A l'inverse, les valeurs de R^2_a des composites de PBCT1 et de PBIT sont plus élevées que celles du Tableau 4.1. Dans le dernier cas, l'élimination des facteurs non significatifs augmente l'applicabilité de ces modèles modifiés.

4.1.1.2 Analyse des facteurs

Quand on compare les diagrammes de Pareto (de la Figure 4.1 à la Figure 4.5) relatifs à la propriété de résistance au choc des composites, on note que l'effet linéaire de la cellulose est le facteur le plus important dans tous les composites.

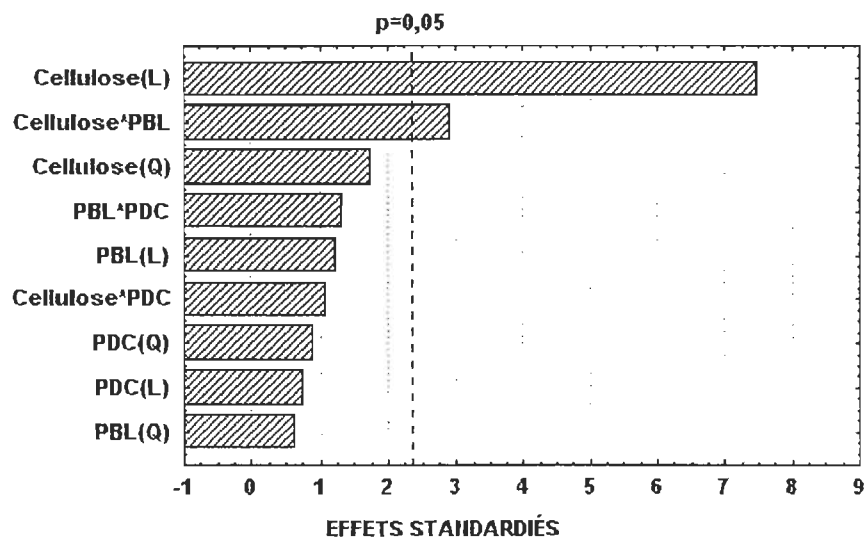


Figure 4.1 Diagramme de Pareto de la résistance au choc des composites à base de PBL.

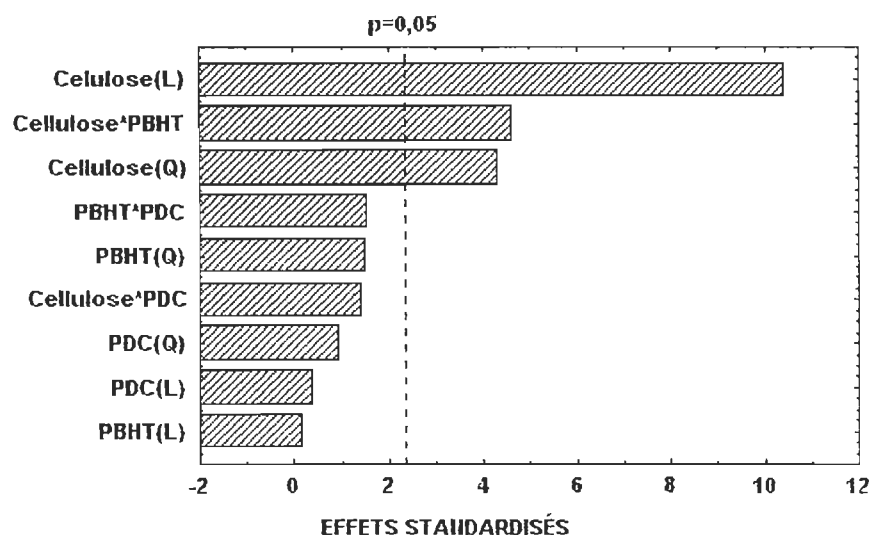


Figure 4.2 Diagramme de Pareto de la résistance au choc des composites à base PBHT

Les différences entre les polybutadiènes ayant des groupements terminaux carboxyliques sont détectées par les diagrammes de Pareto de la Figure 4.3 et de la Figure 4.4. En ce qui concerne le modèle de résistance au choc pour le composite à base de PBCT1, le second composant le plus important est le PDC, qui n'était pas inclus dans le modèle

final, tandis que pour le composite à base de PBCT2 c'est le polybutadiène qui occupe cette place.

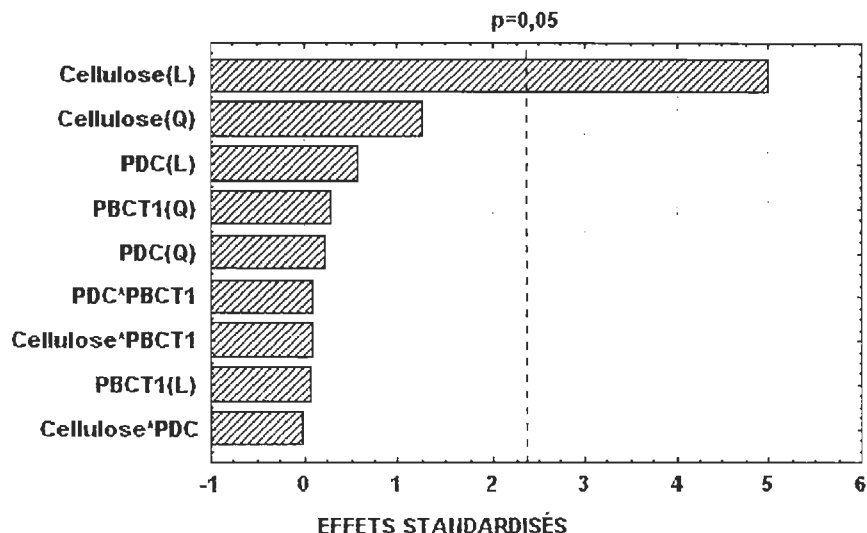


Figure 4.3 Diagramme de Pareto de la résistance au choc des composites à base de PBCT1.

Dans une première analyse du diagramme de Pareto du composite à base de PBCT2 (Figure 4.4), le PBCT2 (L) seconde la cellulose par ordre d'importance, mais il est au-dessous de la ligne de 95 % de confiance. Dès qu'on enlève les effets non significatifs par la méthode "stepwise", le terme PBCT2 linéaire devient significatif.

Comme le modèle des composites de PBCT2, le modèle des composites de PBIT a conservé les termes relatifs au PDC linéaire et au PBIT linéaire après l'analyse nommée "stepwise".

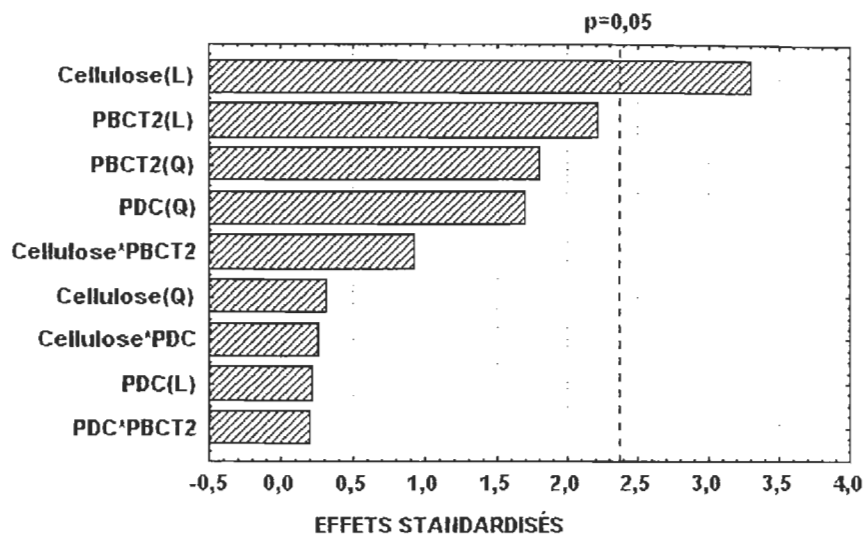


Figure 4.4 Diagramme de Pareto de la résistance au choc des composites à base de PBCT2.

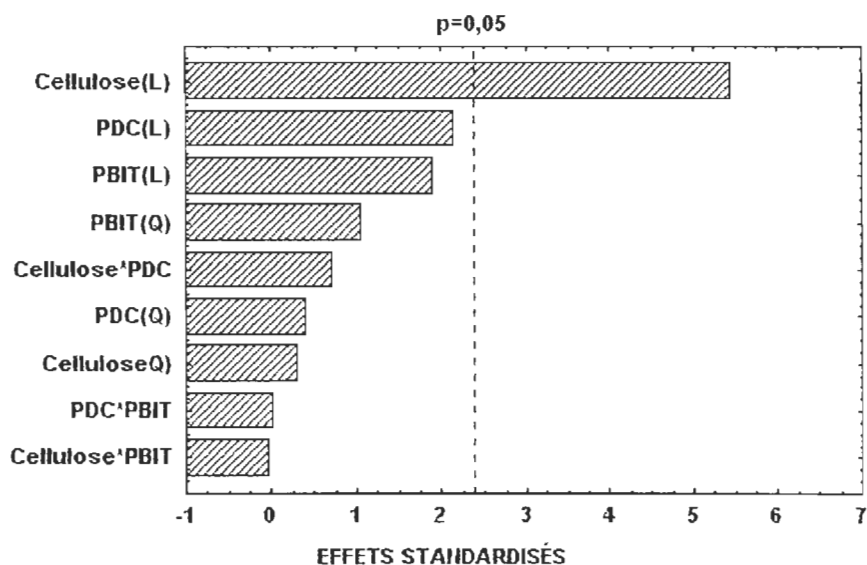


Figure 4.5 Diagramme de Pareto de la résistance au choc des composites à base de PBIT.

Le Tableau 4.3 résume les effets principaux, des modèles de résistance au choc après élimination des facteurs non significatifs, en fonction du polybutadiène utilisé. La cellulose linéaire est le terme en commun à tous les modèles. Le terme d'interaction

cellulose*PB constitue le deuxième facteur important commun au groupe des composites de PBL et de PBHT.

Tableau 4.3 Les effets principaux selon le polybutadiène utilisé.

Ordre d'importance	PBL	PBHT	PBCT1	PBCT2	PBIT
1	C(L)	C(L)	C(L)	C(L)	C(L)
2	C*PBL	C*PBHT		PBCT2(L)	PDC(L)
3	C(Q)	C(Q)			PBIT(L)

L'interaction existe lorsque l'effet d'un facteur dépend du niveau de l'autre facteur. Afin de mieux voir les effets d'interaction entre la cellulose et le PBL, et entre la cellulose et le PBHT, on a comparé les points du plan factoriel (en caractères gras) des composites sur la Figure 4.6.

Les résultats des composites de PBL et de PBHT à 15 % de cellulose sont plus élevés à 6 % de polybutadiène qu'à 2 %, comme on peut s'y attendre. Par contre, à 35 % de cellulose, l'augmentation de la concentration en polybutadiènes a l'effet inverse et fait baisser la résistance au choc. Ce qui démontre l'effet d'interaction Cellulose*PB.

Pour les composites à base de PBCT1 et PBCT2 on note qu'il y a une diminution de la résistance avec l'augmentation de la concentration en polybutadiène, aussi bien à 15 % qu'à 35 % de cellulose. Enfin pour les composites de PBIT à 15 % de cellulose il n'y a pas de différence significative lors des variations de concentrations du polybutadiène, dès que l'écart type sur la moyenne des échantillons est autour de 10 %. D'autre part, la concentration de PDC joue un rôle plus important à des concentrations plus faibles de cellulose dans ces composites.

L'énergie de choc-traction, obtenue avec ce type d'essai de résistance au choc, résulte du produit de la force multipliée par la distance ($E = F.d$). De cette façon, deux échantillons de même géométrie peuvent avoir la même résistance; l'un avec une petite force, et une large elongation, l'autre avec une grande force, et une petite elongation. En regardant l'éprouvette brisée au cours de l'essai mécanique, on observe que certains échantillons sont l'objet d'un étirage par la formation de striction et que d'autres ont une fracture

sans élongation ni striction. Tous les échantillons avec 8,2 % de cellulose, sans exception, ont subi un étirage. À la concentration de 15 % de cellulose, les composites à base de PBL et de PBHT sont les seuls à présenter striction et étirage. Leur valeur de résistance est montrée sur la Figure 4.6 en caractère souligné à la concentration de 6 % de polybutadiène et 0,02 %, ou 0,06 % de PDC. Il faut tenir compte du fait que le composite de PELBD/Cellulose à 15 % de cellulose ne présente pas de zone de striction, ni d'élongation

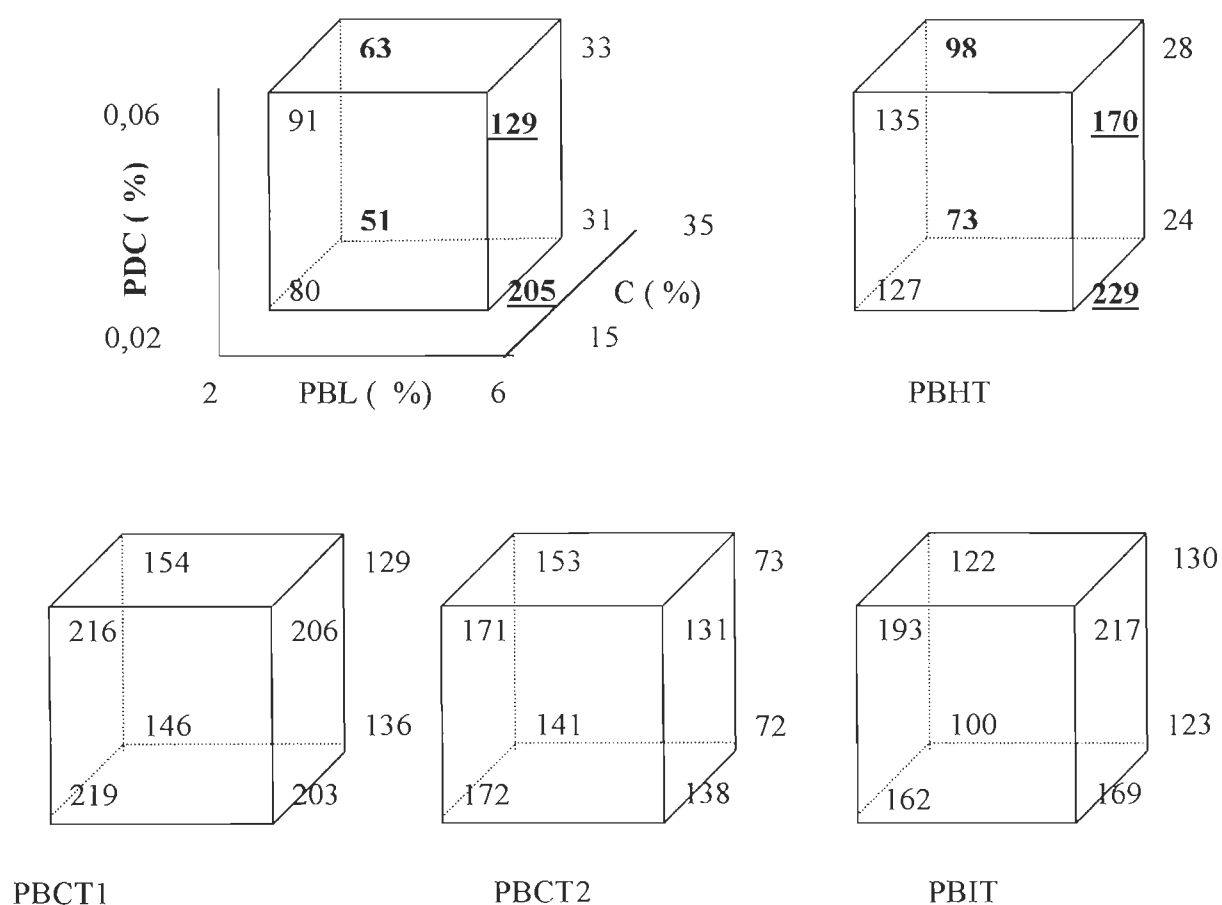


Figure 4.6 Schéma des plans factoriels des polybutadiènes.

À la concentration de 15 % de cellulose, on peut attribuer la valeur de résistance au choc plus élevée des composites de PBL et de PBHT au phénomène d'étirage présent à la concentration de 6 % de polybutadiène (Figure 4.7 et Figure 4.8). On peut donc dire qu'une concentration minimale de polybutadiène doit être ajoutée au composite pour

obtenir ce phénomène à la concentration de 15 % de cellulose. À la concentration de 35 % de cellulose, le volume de la matrice est plus faible, ce qui empêche l'étirage. Dans ce cas, l'énergie de choc-traction est davantage déterminée par la force. Le PBL et le PBHT semblent alors affaiblir la force de résistance au choc à des concentrations plus élevées de cellulose.

Dans le cas des PBCTs, le phénomène d'étirage ne se présente pas, la résistance au choc est déterminée par l'énergie élastique qui est plus élevée à des concentrations moindres de polybutadiène. Dans le cas des composites à base de PBIT, le polybutadiène contribue de façon plus efficace à la force de résistance, surtout à des concentrations plus élevées de PDC.

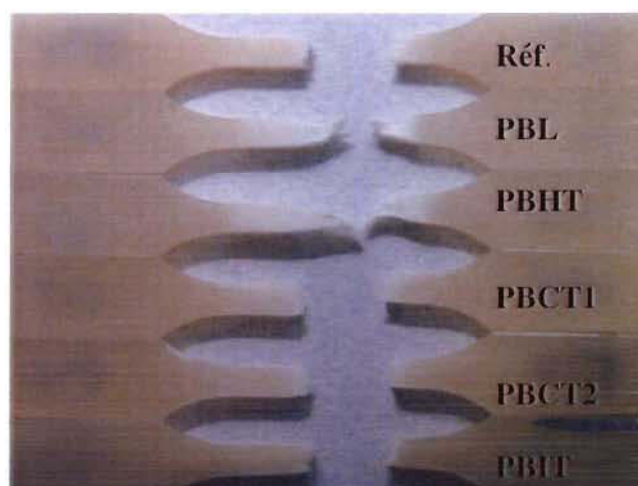


Figure 4.7 Photo des éprouvettes après l'essai de résistance au choc du composite de référence PELBD/C(15 %)/PDC(0,02 %) et des composites PELBD/C(15 %)/PDC(0,02 %)/PB(6 %).

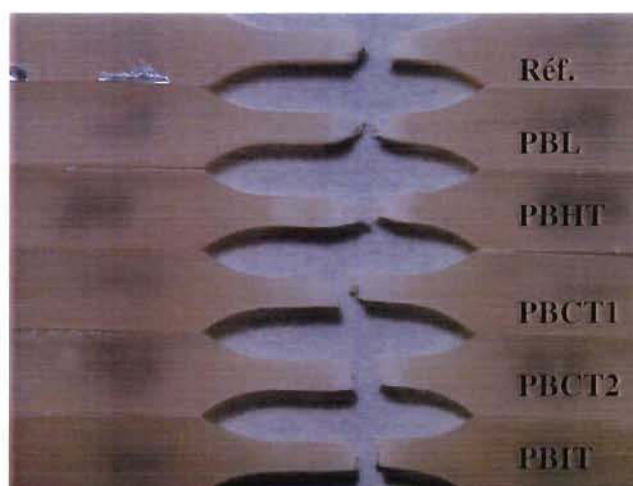
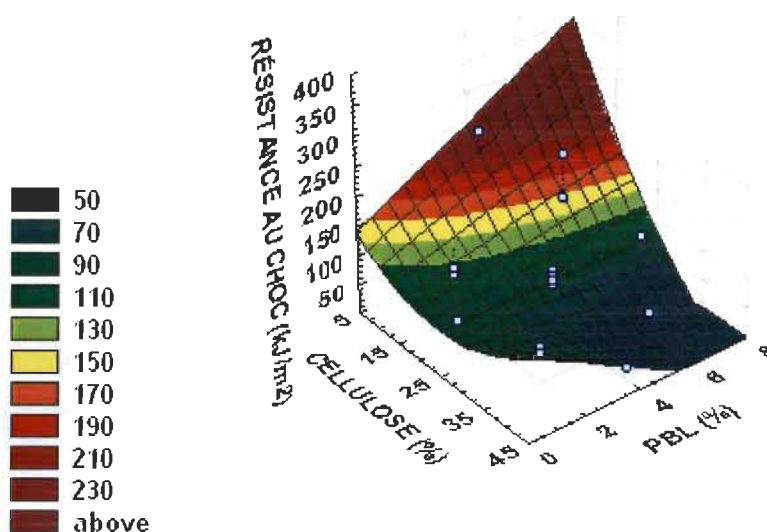


Figure 4.8 Photo des éprouvettes après l'essai de résistance au choc du composite de référence PELBD/C(15 %)/PDC (0,06 %) et des composites PELBD/C(15 %)/PDC (0,06 %)/PB(6 %).

4.1.1.3 Surface de réponse de la résistance au choc (RC)

L'aspect des surfaces de réponse des composites à base de PBL et PBHT à la Figure 4.9 et à la Figure 4.10 suit la même tendance. Les graphiques nous permettent de voir que le PBL et le PBHT sont plus efficaces à des concentrations plus faibles de cellulose.

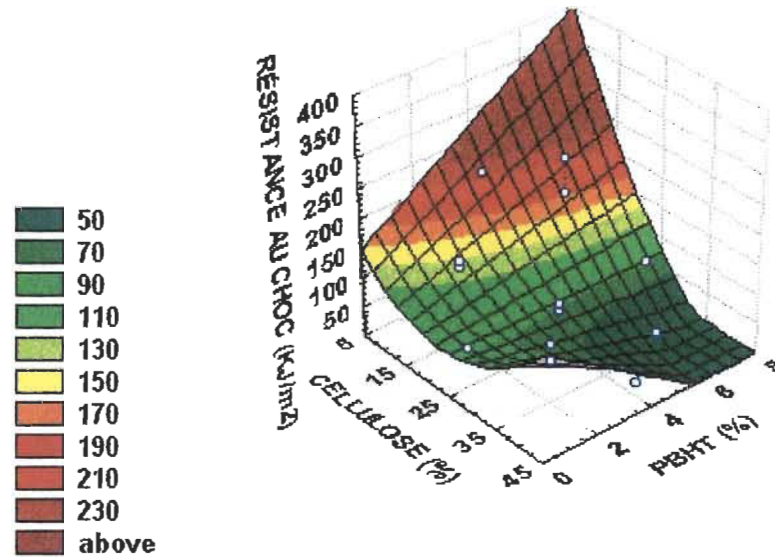


$$RC = 77,86 - 52,02\text{Cellulose} + 16,21\text{Cellulose}^2 - 26,62\text{CellulosePBL}$$

Figure 4.9 Résistance au choc de PBLBD / Cellulose / PDC(0,04 %) / PBL.

Les points blancs représentent les points expérimentaux.

On remarque que la résistance au choc des composites à base de PBL et de PBHT suit une équation où la cellulose est au deuxième degré. On peut attribuer l'aspect de la surface de réponse à une parabole ouverte vers le haut



$$RC = 75,33 - 55,35\text{Cellulose} + 22,00\text{Cellulose}^2 - 32,00\text{CellulosePBHT}$$

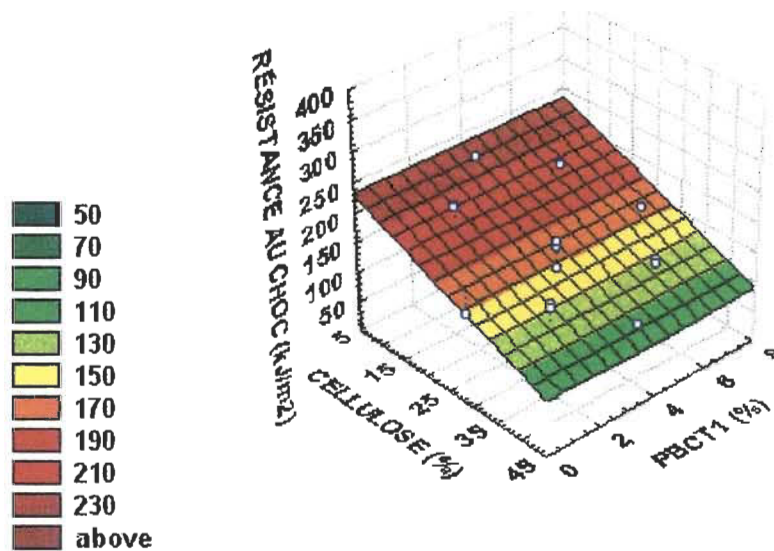
Figure 4.10 Résistance au choc de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBHT.

Comme le démontre la Figure 4.11, l'effet du PBCT1 n'a pas été pris en considération au moment de la modélisation, on voit donc une ligne droite par rapport à cette variable.

Le modèle de résistance au choc du composite à base de PBCT2 a une valeur de R^2 égale à 0,459. Ce coefficient de corrélation est trop faible pour pouvoir utiliser ce modèle pour l'analyse des surfaces de réponse. De cette façon, on ne montre pas la surface de réponse du composite de PBCT2.

L'équation générale des composites à base de PBIT est la suivante :

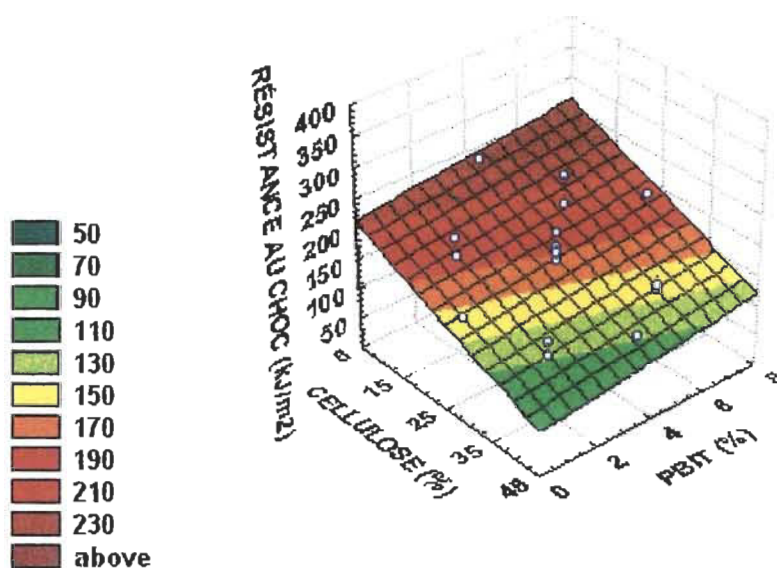
$$RC = 167,00 - 35,12*\text{Cellulose} + 12,30*\text{PBIT} + 13,94*\text{PDC}$$



$$RC = 162,12 - 35,33\text{Cellulose}$$

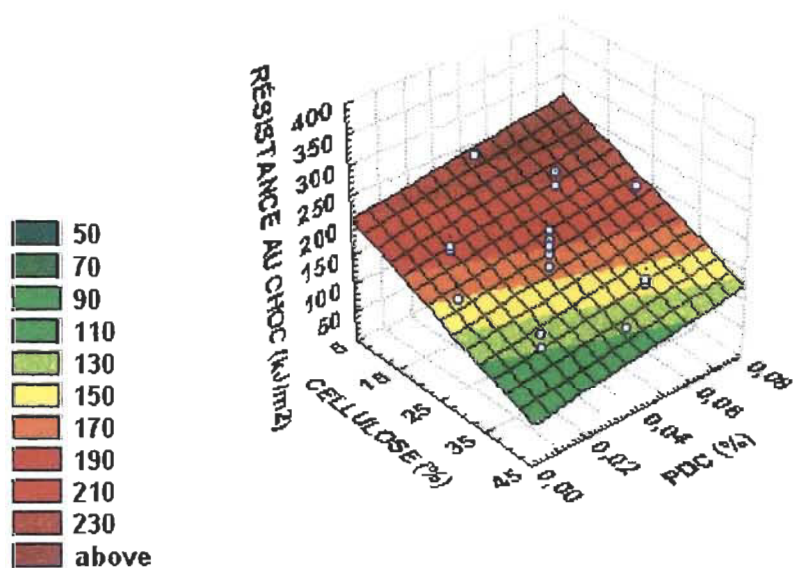
Figure 4.11 Résistance au choc de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %)/ PBCT1.

En analysant l'équation, on constate l'effet positif du PBIT tout comme celui du PDC. Par contre, la cellulose contribue à diminuer la résistance, tel qu'observé dans les autres équations. À la concentration de cellulose fixe à 25 % (Figure 4.14), on remarque clairement l'effet positif du PBIT, comme le suggèrent les données relatives aux points du plan factoriel (Figure 4.6). Chacune des surfaces de réponse de résistance au choc des composites de PBIT a une équation particulière dérivée de l'équation générale, où la variable codée, qui n'apparaît pas sur le graphique, est maintenue constante à la valeur du point central, c'est-à-dire, zéro.



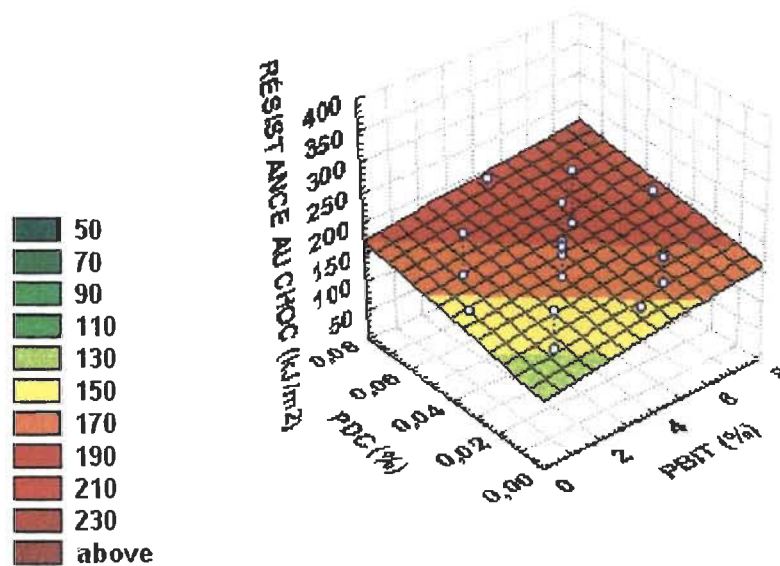
$$RC = 167,00 - 35,12\text{Cellulose} + 12,30\text{PBIT}$$

Figure 4.12 Résistance au choc de PELBD/Cellulose/PDC(0,04 %)/PBIT.



$$RC = 167,00 - 35,12\text{Cellulose} + 13,94\text{PDC}$$

Figure 4.13 Résistance au choc de PELBD/Cellulose/PDC/PBIT(4 %).



$$RC = 167,00 + 12,30PBIT + 13,94PDC$$

Figure 4.14 Résistance au choc de PELBD/Cellulose (25 %)/PDC/PBIT.

4.1.1.4 Comparaison des composites par rapport à une référence

Si on compare les surfaces de réponse présentées, on peut supposer que le PBIT est le seul à contribuer de façon positive à la résistance au choc, et que le PDC n'affecte que le composite PELBD/Cellulose/PDC/PBIT. Ceci ne paraît pas être vrai quand on compare ces données avec des composites de référence, tels que les composites de PELBD/Cellulose et PELBD/Cellulose/PDC. Étant donné que la cellulose est le facteur qui influence le plus la résistance au choc, une superposition des résultats des composites à une concentration fixe à 0,04 % de PDC et 4 % de polybutadiène nous permet de comparer les résultats des expériences du plan expérimental aux points axiaux et centraux à la Figure 4.15.

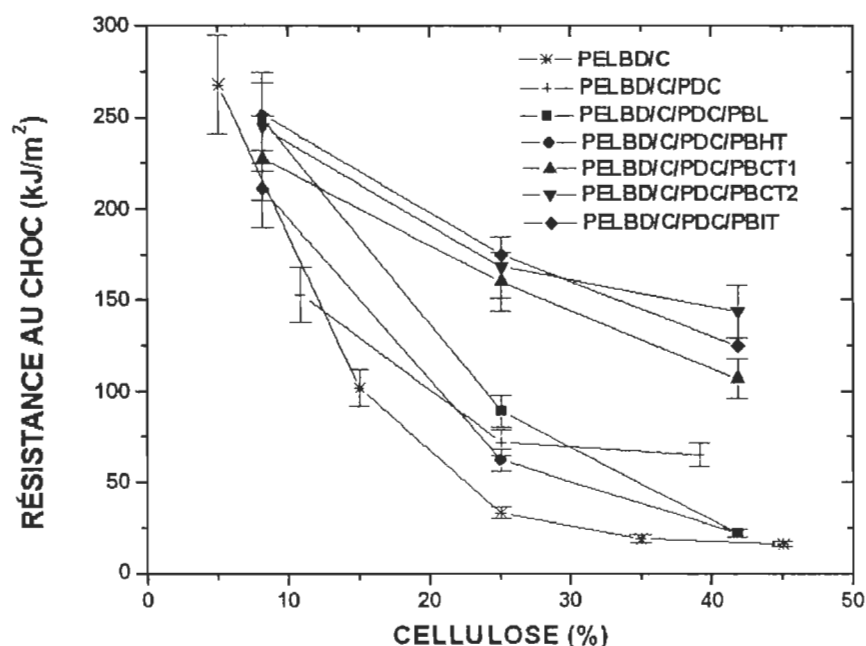


Figure 4.15 Résistance au choc de composites de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PB (4 %).

Les courbes de résistance au choc des composites à base de PBCT1, de PBCT2 et de PBIT se rapprochent les unes des autres en formant un groupe distinct du groupe des composites à base de PBL et de PBHT. Dans ce dernier groupe, nommé α , les courbes de résistance au choc se rejoignent à des concentrations plus élevées de cellulose, auxquelles la résistance est plus faible que celle du premier groupe, nommé β . On note que, à la concentration de 42 % de cellulose les différences de résistance au choc sont plus marquées. En effet, le groupe β ne démontre pas la même détérioration de propriété que le groupe α à partir de 25 % de cellulose. La courbe des composites de référence PELBD/Cellulose/PDC se situe au-dessus de la courbe des composites de PELBD/Cellulose, ce qui nous indique une contribution positive du PDC, surtout à des concentrations plus élevées de cellulose. Comme les résultats des composites à base de PBCT1, de PBCT2 et de PBIT (groupe β) sont supérieurs à la référence PELBD/C/PDC, on peut attribuer une hausse de propriété à ces polybutadiènes.

Pour réaliser plus clairement l'effet de la concentration des polybutadiènes sur la résistance au choc, on a superposé les courbes des polybutadiènes aux points axiaux et

centraux à une concentration fixe de cellulose de 25 % et de PDC de 0,04 %, Figure 4.16. Comme sur la Figure 4.15, les courbes des composites formant le groupe α ont des valeurs de résistance au choc plus basses que les composites du groupe β . Pour ce groupe de composites, le phénomène d'étirage d'éprouvette n'est pas observé. Les résistances au choc des composites de PBCTs atteignent un maximum à la concentration de 4 % de polybutadiène, tandis que la résistance pour les composites de PBIT augmente toujours. Dans le cas des PBCTs, la diminution de résistance avec la concentration de polybutadiène est également démontrée sur la Figure 4.6 à des concentrations de 15 et 35 % de cellulose.

En comparant la Figure 4.16 et la Figure 4.17, on observe l'influence négative du PDC sur les composites de PBHT et de PBL, ce qui n'est pas détecté par l'analyse du plan expérimental parce qu'il n'y a pas de composite sans PDC dans le design expérimental. On note aussi que les composites de PBCTs sans PDC ont une résistance au choc beaucoup plus faible, et même un déplacement de leur maximum à des concentrations plus basses. La courbe des composites de PBIT présente maintenant une résistance maximale à une concentration de 4 %. Parmi les composites montrés sur la Figure 4.17, les éprouvettes des composites à base de PBHT et de PBL présentent un blanchiment à une concentration de 4 et 6,82 %.

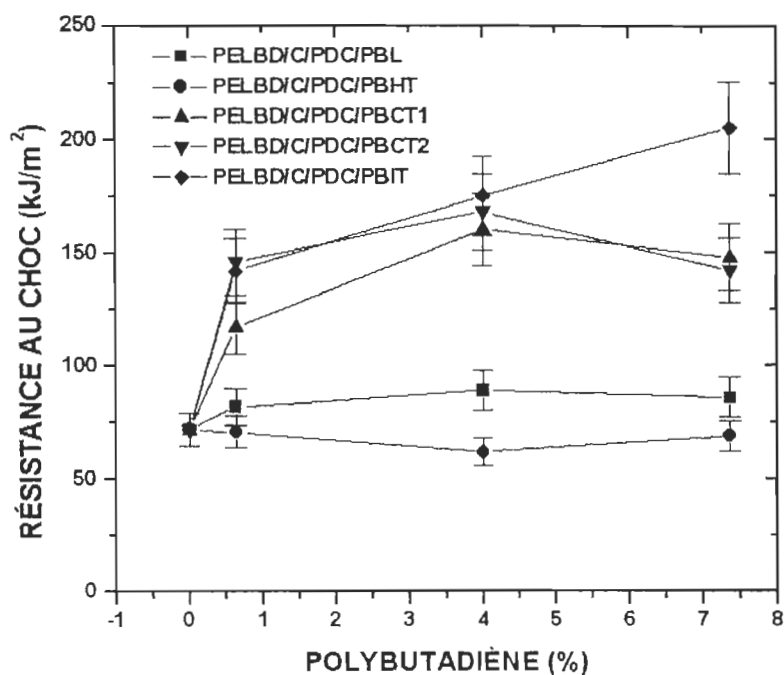


Figure 4.16 Résistance au choc des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PB / PDC (0,04 %).

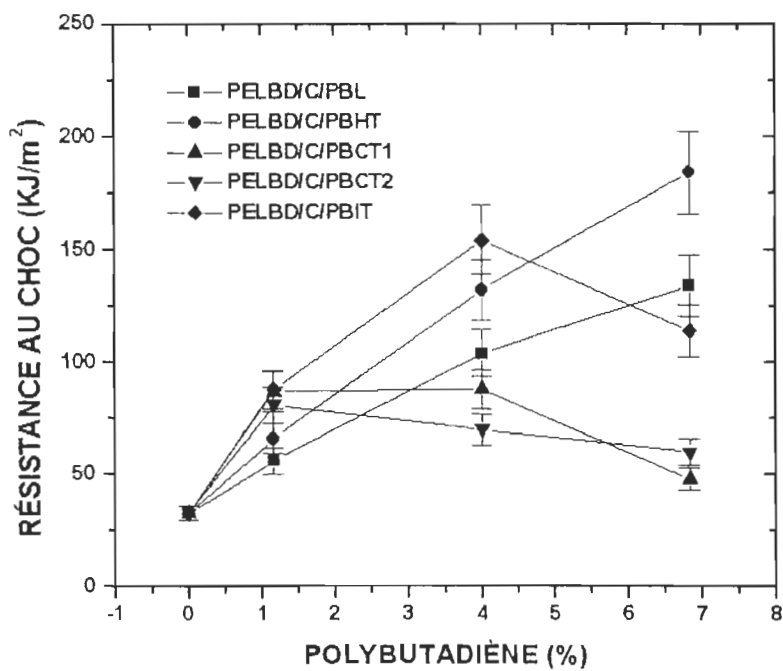


Figure 4.17 Résistance au choc des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PB.

En gardant le contenu en fibres à 25 % et en polybutadiène à 4 % fixe, on compare la résistance au choc des composites par rapport à la concentration de PDC sur la Figure 4.18. On constate l'effet nuisible du PDC dans les composites de PBHT et de PBL même à faible concentration, telle que 0,0117 %. À des concentrations plus importantes de PDC, ces deux courbes sont même portées au-dessus de la référence. Les composites de PBCTs présentent une résistance maximale à 0,04 % de PDC. Ce qui n'est pas le cas avec les composites de PBIT, dont la résistance au choc augmente toujours avec la concentration de PDC.

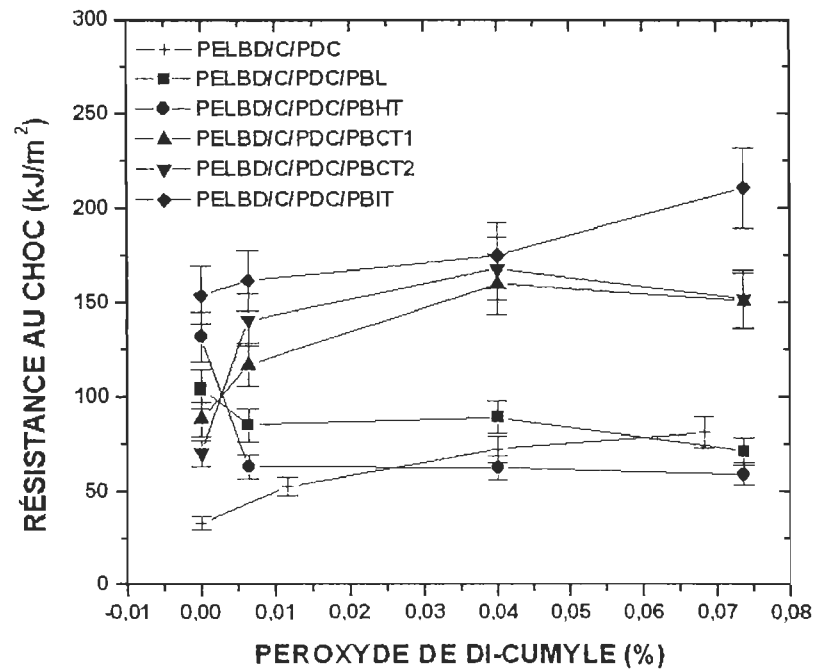


Figure 4.18 Résistance au choc des composites PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PB (4 %).

La vérification de synergie, au point central, entre les composants des composites est déterminée en soustrayant la résistance au choc du composite de référence PELBD/Cellulose à la résistance au choc du composite contenant soit PDC, soit polybutadiène (PB), Tableau 4.4. L'effet synergique n'est détecté que dans les composites à base de PBCTs.

Il est possible que les manques d'ajustement des modèles des composites à base de PBCTs, ainsi que les faibles valeurs de R-carré, résultent de l'absence du terme ABC dans l'équation, référant à l'interaction entre la cellulose, le PDC et le PBCT1 ou le PBCT2.

Tableau 4.4 Vérification de synergie entre les composants des composites.

	PBL (kJ)	PBHT (kJ)	PBCT1(kJ)	PBCT2(kJ)	PBIT (kJ)
PE/C	33	33	33	33	33
PE/C/PDC – PE/C	39 (72-33)	39	39	39	39
PE/C/PB – PE/C	29(62-33)	99(132-33)	55 (88-33)	37 (70-33)	121(154-33)
TOTAL	101	171	127	109	193
PE/C/PDC/PB	89	62	160	168	175

4.1.2 Module de Young

4.1.2.1 Analyse des modèles

L'applicabilité des modèles mathématiques du module de Young (Tableau 4.5) a été évaluée en fonction du coefficient de régression au carré (R^2) et du coefficient de régression ajusté au carré (R^2_a). Celle-ci a été considérée excellente pour tous les composites.

Les valeurs du rapport F du modèle des composites sont supérieures à la valeur critique de 3,68, les modèles sont donc également adéquats.

Dans le cas du composite à base de PBCT1, la valeur du rapport F dû au manque d'ajustement (F_{maj}) est supérieure à la valeur critique de 19,3. Ce qui signifie qu'il y a des variabilités qui ne sont pas complètement expliquées par le modèle, dès lors que la variabilité résiduelle du modèle (MSE) est plus grande que celle dû à la pure erreur (MS_{PE}). Toutefois, la valeur de R^2 est assez élevée pour permettre d'appliquer le modèle.

Tableau 4.5 Analyse des modèles du module de Young.

Composites à base de :	R^2	R^2_a	MSE	Fmod	p (9;7)	MS _{PE}	Fmaj	p (5;2)
PBL	0,948	0,880	288,28	14,07	0,0011	154,44	2,21	0,3399
PBHT	0,983	0,962	76,26	46,37	0,0000	6,07	17,19	0,0559
PBCT1	0,990	0,978	79,04	78,55	0,0000	2,12	51,72	0,0191
PBCT2	0,936	0,854	394,74	11,40	0,0021	136,85	3,64	0,2295
PBIT	0,994	0,986	32,39	130,73	0,0000	3,24	13,58	0,0700

$F_c \text{ modèle } (0,05; 9; 7) = 3,68$

$F_c \text{ manque d'ajustement } (0,05; 5; 2) = 19,3$

Les nouvelles valeurs des R-carré et des rapports F, après élimination des facteurs non significatifs du modèle, sont illustrées au Tableau 4.6. Les valeurs de Fmaj restent très élevées, toutefois, les valeurs de R-carré sont également très élevées. La partie qui n'est pas expliquée par le modèle ne va donc pas appauvrir les analyses de surface de réponse.

Tableau 4.6 Analyse des modèles modifiés du module de Young.

Composites à base de :	R^2	R^2_a	MSE	Fmod	p ($dl_1; dl_2$)	MS _{PE}	Fmaj	p ($dl_1; dl_2$)
PBL	0,925	0,907	223,20	53,21	0,0000 (3;13)	154,44	1,53	0,4615 (11;2)
PBHT	0,980	0,970	6,07	160,39	0,0000 (5;11)	6,07	11,78	0,0807 (9;2)
PBCT1	0,984	0,978	75,86	182,97	0,0000 (4;12)	2,12	42,67	0,0231 (10;2)
PBCT2	0,904	0,882	318,23	40,97	0,0000 (3;13)	136,85	2,57	0,3137 (11;2)
PBIT	0,992	0,989	25,30	300,84	0,0000 (5;11)	3,24	9,31	0,1007 (9;2)

4.1.2.2 Analyse des facteurs

Le diagramme de Pareto sur la Figure 4.19 nous indique que les termes les plus importants sont la cellulose linéaire, suivie par le PBL lui aussi linéaire. L'effet de la cellulose quadratique a été inclus dans le modèle final après élimination des facteurs non significatifs.

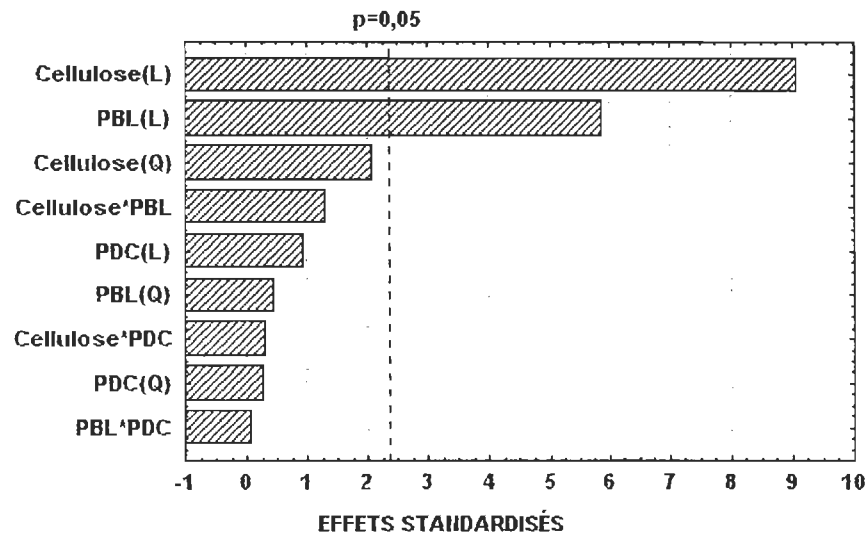


Figure 4.19 Le diagramme de Pareto du module de Young des composites à base de PBL.

En ce qui concerne les composites à base de PBHT, les effets les plus importants avant et après élimination des facteurs non significatifs sont les mêmes, à savoir, les 5 facteurs qui croisent la ligne pointillée sur la Figure 4.20.

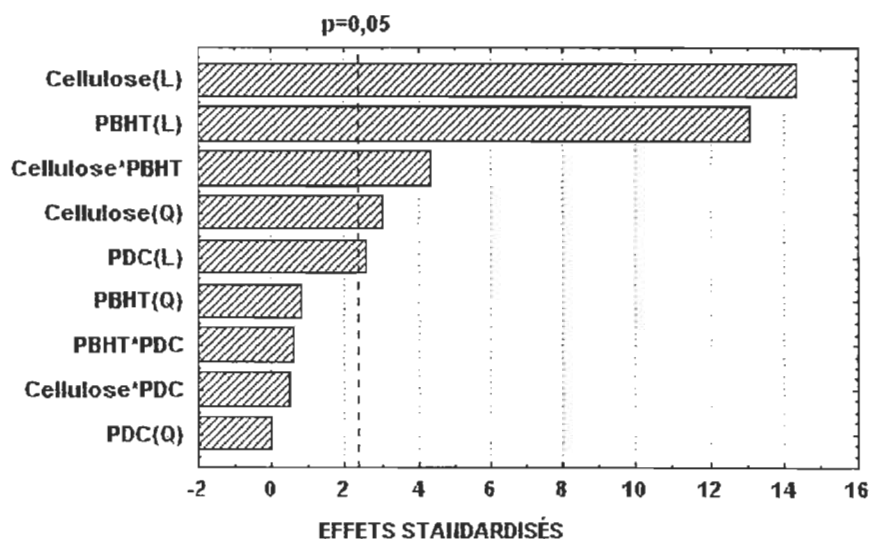


Figure 4.20 Le diagramme de Pareto du module de Young au choc des composites à base de PBHT.

Le diagramme de Pareto sur la Figure 4.21 indique 3 facteurs plus importants pour les composites de PBCT1. Toutefois, en enlevant les effets non significatifs, le PDC (L) s'est également avéré important, et on l'a conservé dans le modèle final.

La différence entre les modèles des composites à base de PBCT1 et de PBCT2 est le facteur PDC. Ce dernier n'a pas été inclus dans le modèle final du PBCT2, comme cela a été le cas pour le modèle du PBCT1. En ce qui concerne le modèle du module d'élasticité des composites de PBCT2, c'est la cellulose (Q) qui a été incluse dans le modèle après élimination des facteurs non significatifs. Un autre point à remarquer est l'ordre d'importance des effets. Pour ce qui est du modèle des composites à base de PBCT2, le polybutadiène occupe le deuxième rang, tandis que pour les composites de PBCT1, celui-ci occupe le troisième rang parmi les facteurs les plus importants. On pourrait attribuer cette différence à la structure chimique de ces composants, étant donné que le PBCT2 a un groupement carboxylique de plus que le PBCT1.

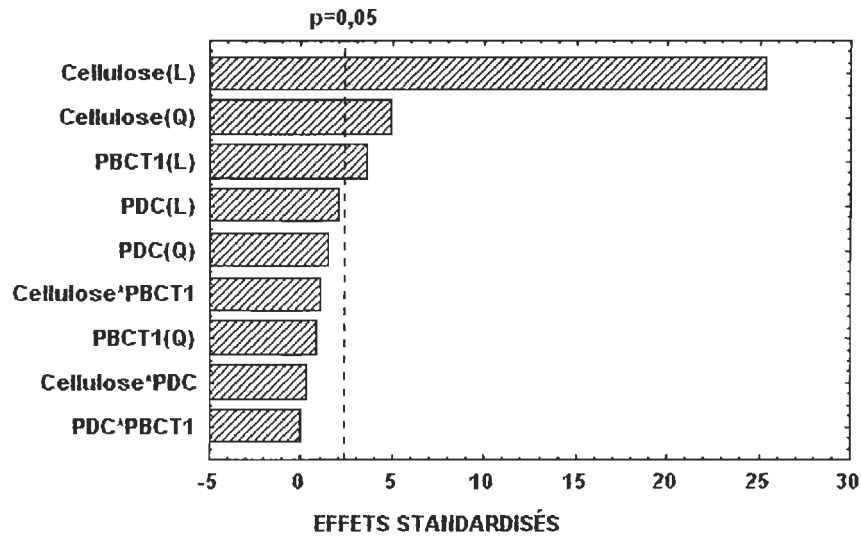


Figure 4.21 Le diagramme de Pareto du module de Young des composites à base de PBCT1.

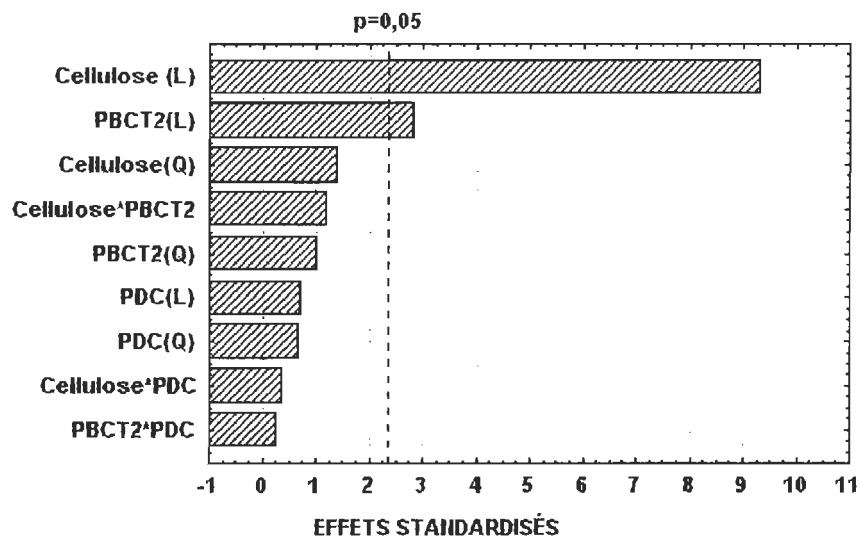


Figure 4.22 Le diagramme de Pareto du module de Young des composites à base de PBCT2.

Pour ce qui a trait au modèle des composites à base de PBIT, le diagramme de Pareto nous indique que les termes les plus importants sont la cellulose linéaire, suivie par la cellulose quadratique, puis le PBIT linéaire et le PDC linéaire. Après l'analyse "stepwise" on a constaté que le facteur d'interaction Cellulose*PDC devrait être inclus dans le modèle final.

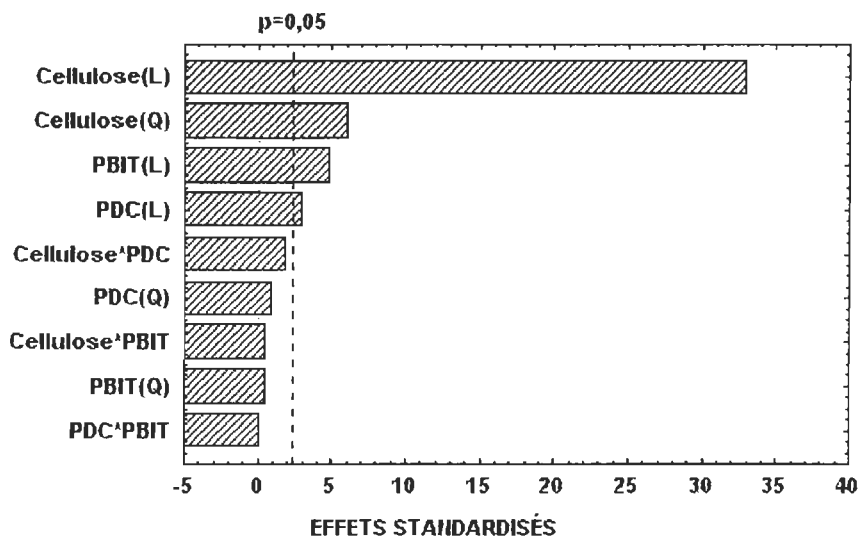


Figure 4.23 Le diagramme de Pareto du module de Young des composites à base de PBIT.

Le Tableau 4.7 résume les effets principaux, des modèles du module de Young après élimination des facteurs non significatifs, selon le polybutadiène utilisé. Les termes communs à tous les modèles sont la cellulose linéaire, la cellulose quadratique et le polybutadiène. L'effet le plus important est la cellulose linéaire, le second facteur le plus important varie entre le polybutadiène et la cellulose quadratique selon le polybutadiène. Il faut remarquer que les effets du PBL et du PBHT sont significativement supérieurs à celui du PBCT2. Les effets d'interaction sont très faibles.

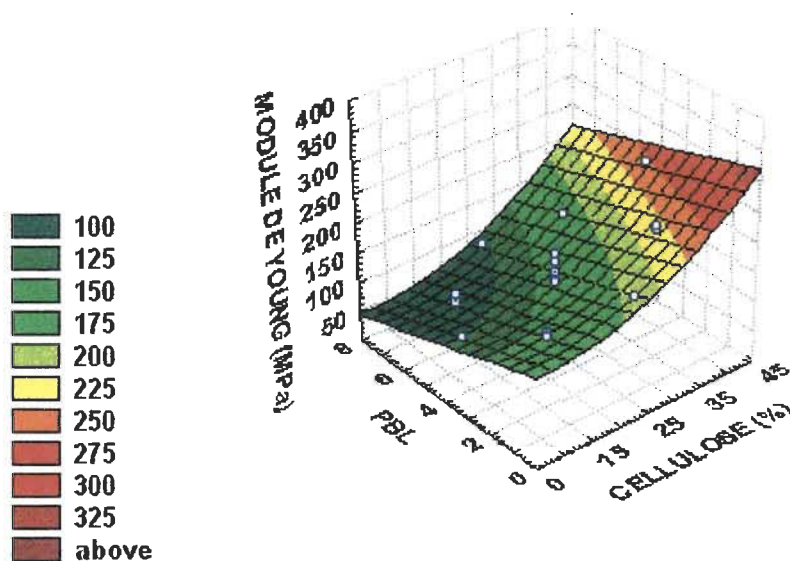
Tableau 4.7 Les effets principaux selon le polybutadiène utilisé.

Ordre d'importance	PBL	PBHT	PBCT1	PBCT2	PBIT
1	C(L)	C(L)	C(L)	C(L)	C(L)
2	PBL(L)	PBHT(L)	C(Q)	PBCT2(L)	C(Q)
3	C(Q)	C*PBHT	PBCT1(L)	C(Q)	PBIT(L)
4		C(Q)	PDC(L)		C*PDC
5		PDC(L)			

4.1.2.3 Surface de réponse du module de Young (MY)

La cellulose augmente le module de Young de tous les composites, quelque soit le polybutadiène employé. Comme on l'a vu auparavant dans l'analyse des diagrammes de Pareto, la cellulose est présente dans les équations comme un terme de premier et de deuxième ordre.

Le PBL a un effet négatif sur le module (Figure 4.24) ainsi que le PBHT (Figure 4.25). Ces polybutadiènes jouent le rôle classique d'un élastomère dans les composites. Autrement dit, ils sont responsables de la perte de rigidité du composite. Pour ce qui est du PBCT1 et du PBIT, le module se maintient presque constant avec l'augmentation de la quantité de polybutadiène. Par contre, le PBCT2 entraîne une légère diminution du module. La faible influence des polybutadiènes du groupe β (PBCT1, PBCT2 et PBIT) sur le module d'élasticité des composites n'était pas prévisible.



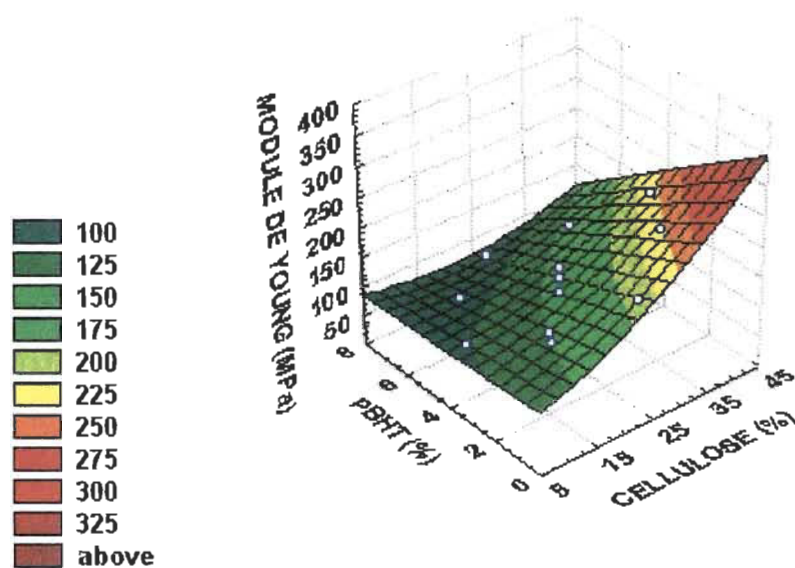
$$MY = 136,52 - 41,78\text{Cellulose} + 11,80\text{Cellulose}^2 - 26,43\text{PBL}.$$

Figure 4.24 Module de Young de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBL.

L'équation complète du modèle du module des composites de PBHT est écrite ci-dessous :

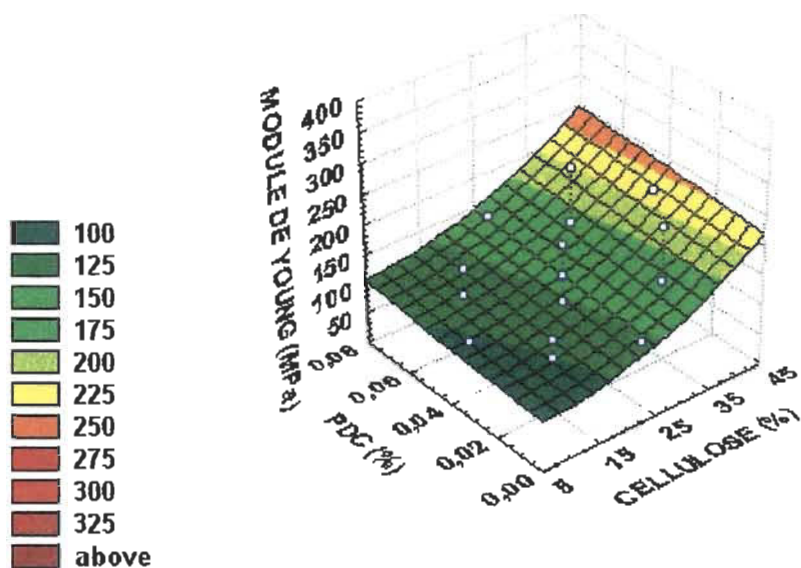
$$MY = 134,34 + 34,03\text{Cellulose} + 7,52\text{Cellulose}^2 - 31,02\text{PBHT} + 6,26\text{PDC} - 13,58\text{CellulosePBHT}.$$

La surface de réponse du module à une concentration fixe de 4 % de PBHT montre la faible, influence positive exercée par le PDC sur le module de Young (Figure 4.26).



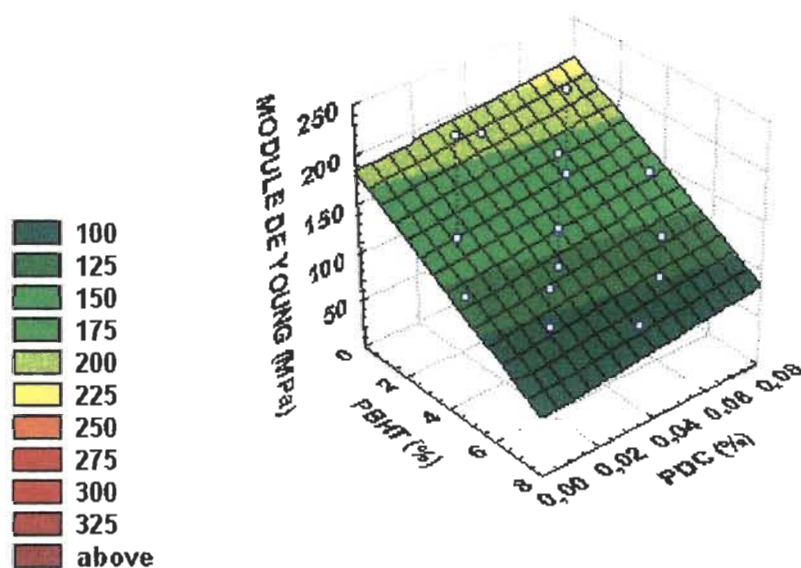
$$MY = 134,34 + 34,03\text{Cellulose} + 7,52\text{Cellulose}^2 - 31,02\text{PBHT} - 13,58\text{CellulosePBHT}.$$

Figure 4.25 Module de Young de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBHT.



$$MY = 134,34 + 34,03\text{Cellulose} + 7,52\text{Cellulose}^2 + 6,26\text{PDC}.$$

Figure 4.26 Module de Young de PELBD/Cellulose/PDC/PBHT(4 %).



$$MY = 134,34 - 31,02\text{PBHT} + 6,26\text{PDC}.$$

Figure 4.27 Module de Young de PELBD/ Cellulose (25 %) / PDC / PBHT.

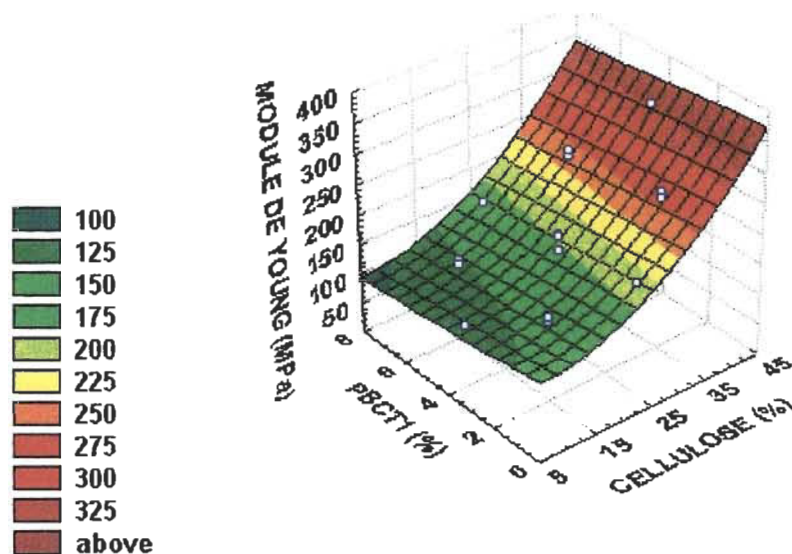
Les équations complètes des modules de Young des composites à base de PBCT1, PBCT2 et PBIT sont écrites ci-dessous :

$$MY = 175,72 + 61,25\text{Cellulose} + 14,74\text{Cellulose}^2 - 8,89\text{PBCT1} + 5,23\text{PDC}.$$

$$MY = 161,34 + 50,18\text{Cellulose} + 10,72\text{Cellulose}^2 - 15,36\text{PBCT2}.$$

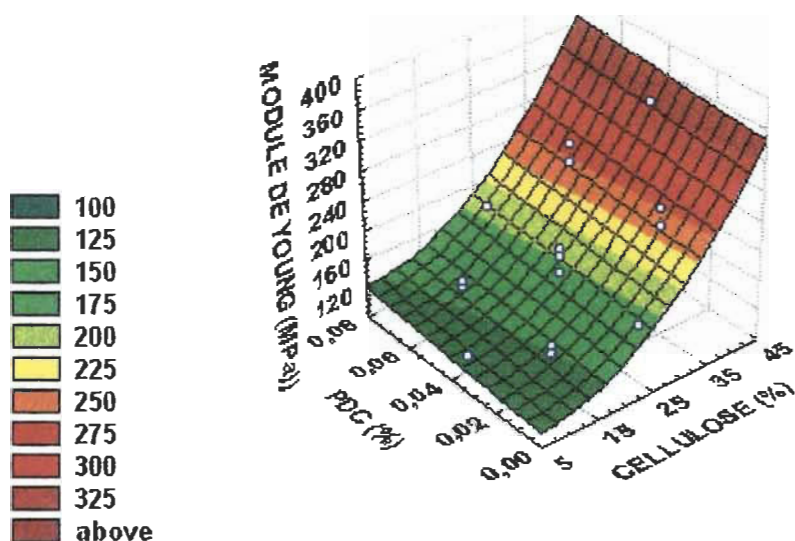
$$MY = 165,44 + 50,81\text{Cellulose} + 11,01\text{Cellulose}^2 - 7,65\text{PBCT} + 4,64\text{PDC} + 4,01\text{CellulosePDC}.$$

En comparant les coefficients des termes référant aux polybutadiènes dans les équations précédentes avec ceux des composites du groupe α (26,43 pour le PBL et 31,02 pour le PBHT), on voit que l'influence des polybutadiènes du groupe β sur le module est mineure. Quand on fixe la concentration de cellulose à 25 % (Figure 4.27, Figure 4.30 et Figure 4.34), on met encore en évidence la différence existant entre ces deux groupes de polybutadiènes. On constate que les résultats du module sont relativement constants pour les composites de PBCT1 et de PBCT, ils ont gardé un niveau de rigidité beaucoup plus élevé que ceux du PBHT et du PBL.



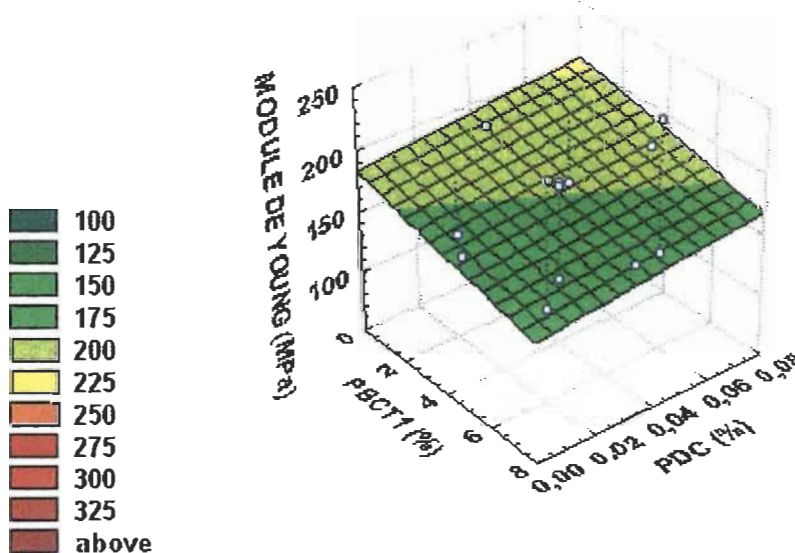
$$MY = 175,72 + 61,25\text{Cellulose} + 14,74\text{Cellulose}^2 - 8,89\text{PBCT1}.$$

Figure 4.28 Module de Young de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBCT1.



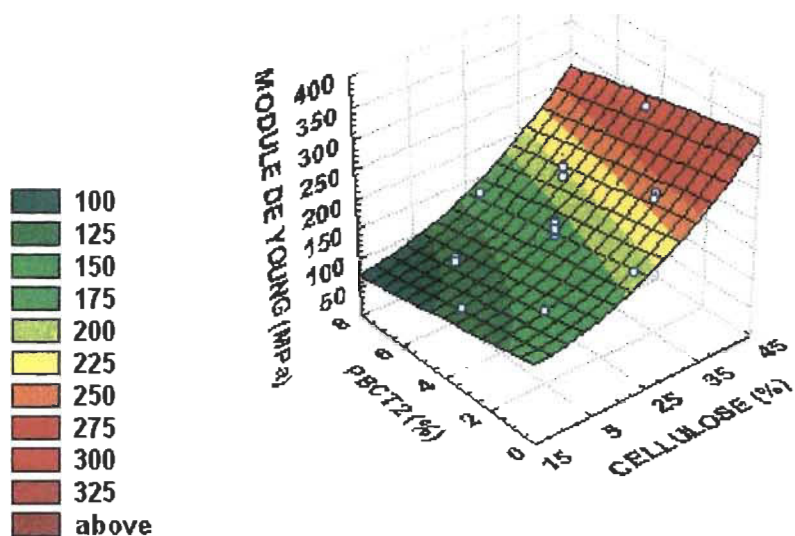
$$MY = 175,72 + 61,25\text{Cellulose} + 14,74\text{Cellulose}^2 + 5,23\text{PDC}.$$

Figure 4.29 Module de Young de PELBD / Cellulose / PDC / PBCT1 (4 %).



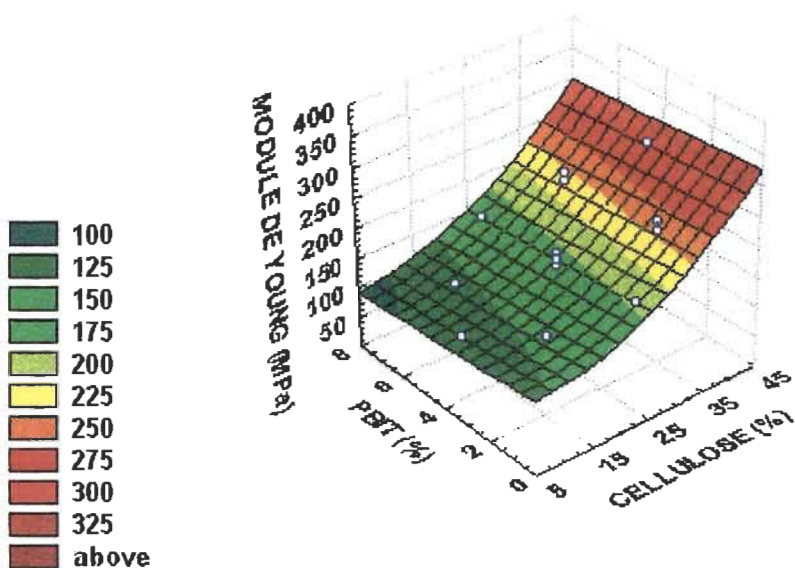
$$MY = 175,72 - 8,89\text{PBCT1} + 5,23\text{PDC}.$$

Figure 4.30 Module de Young de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PBCT1.



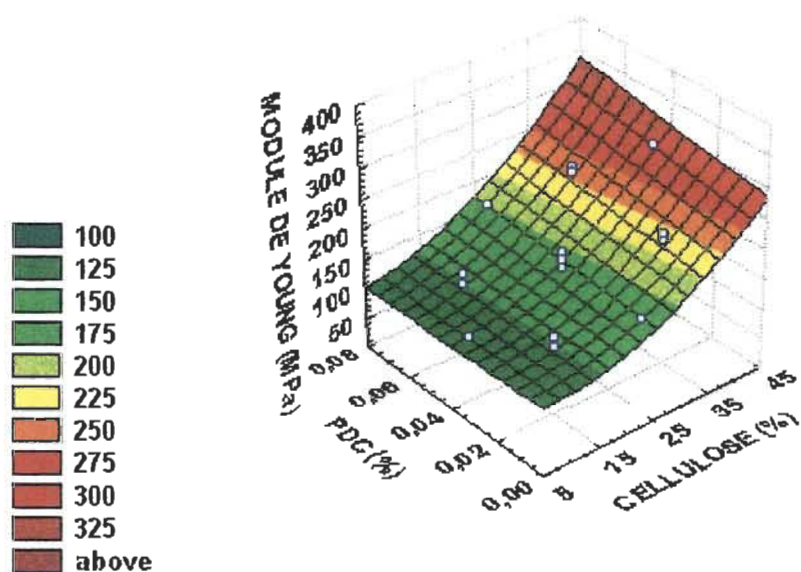
$$MY = 161,34 + 50,18\text{Cellulose} + 10,72\text{Cellulose}^2 - 15,36\text{PBCT2}.$$

Figure 4.31 Module de Young de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBCT2.



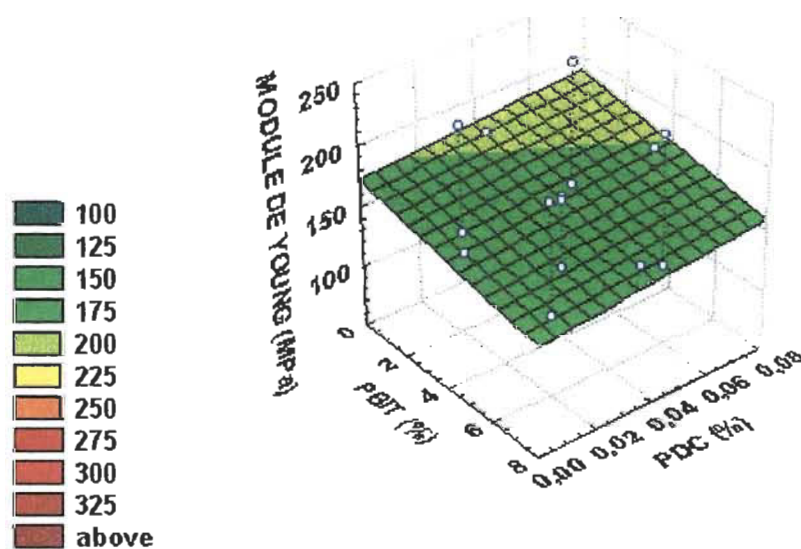
$$MY = 165,44 + 50,81\text{Cellulose} + 11,01\text{Cellulose}^2 - 7,65\text{PBIT}.$$

Figure 4.32 Module de Young de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBIT.



$$MY = 165,44 + 50,81\text{Cellulose} + 11,01\text{Cellulose}^2 + 4,64\text{PDC} + 4,01\text{CellulosePDC}.$$

Figure 4.33 Module de Young de PELBD/Cellulose/PDC/PBIT(4 %).



$$MY = 165,44 - 7,65\text{PBIT} + 4,64\text{PDC}.$$

Figure 4.34 Module de Young de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PBIT.

4.1.2.4 Comparaison des composites par rapport à une référence

À l'exemple de l'étude réalisée pour la résistance au choc, on a réorganisé les données pour les comparer avec les composites de référence : PELBD/C et PELBD/C/PDC. Le premier graphique de cette série (Figure 4.35) nous permet de situer les composites par rapport au polybutadiène utilisé. Les courbes des composites à base de PBL et PBHT sont au-dessous du composite de référence PELBD/C, tandis que les courbes des composites de PBCT1, PBCT2 et PBIT sont entre les deux courbes des composites de référence. Les meilleures valeurs du module de Young ont été obtenues par les composites de référence PELBD/C/PDC. Comme dans le cas de la résistance au choc, on peut séparer les polybutadiènes en deux groupes en fonction de la concentration de cellulose.

En comparant la Figure 4.36 et la Figure 4.37, on remarque que le PDC augmente le module de tous les composites mais, surtout du PBL et du PBHT, comme le démontre la Figure 4.38. On peut aussi constater qu'à une concentration de polybutadiène de 1 % (Figure 4.37), les modules des composites du groupe β augmentent par rapport au composite de référence sans polybutadiène et sans PDC.

La présente les équations théoriques que se rapprochent le plus des résultats expérimentaux. On voit que la règle du mélange est une limite inférieure et que l'équation de Lewis et Nielsen est une limite supérieure. Toutefois, ni une ni l'autre ne sont capables de décrire le comportement des composites de façon satisfaisante. L'équation de Halpin et Tsai est la plus adéquate pour le composite PELBD/C/PDC. Ces équation ne sont pas supposé prévoir la diminution de module en fonction du polybutadiène parce que l'on a utilisé le module du polyéthylène comme module de la matrice.

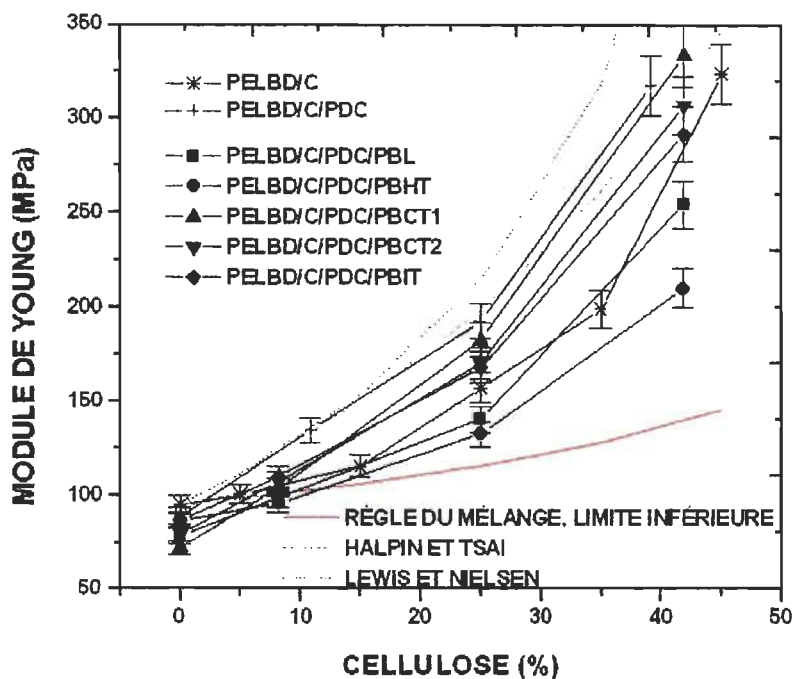


Figure 4.35 Module de Young des composites de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PB (4 %).

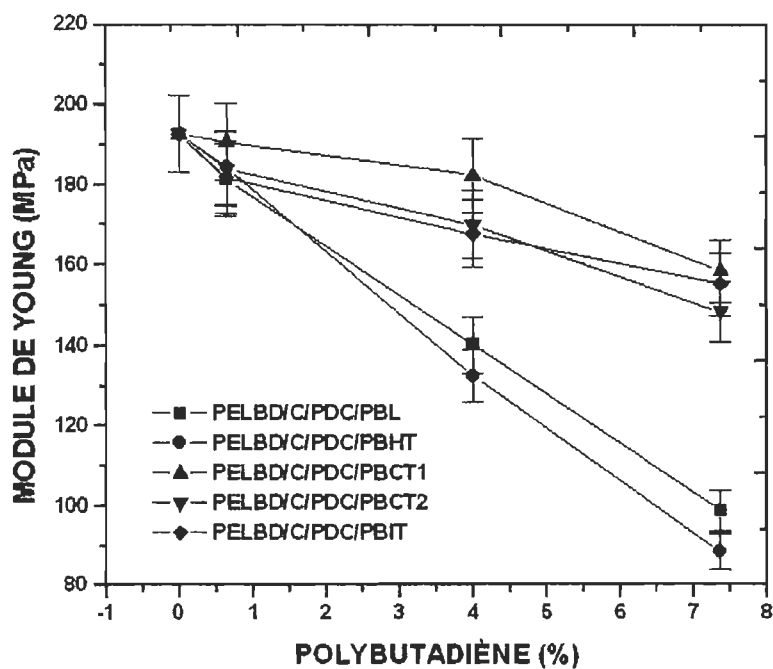


Figure 4.36 Module de Young des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC (0,04 %) / PB.

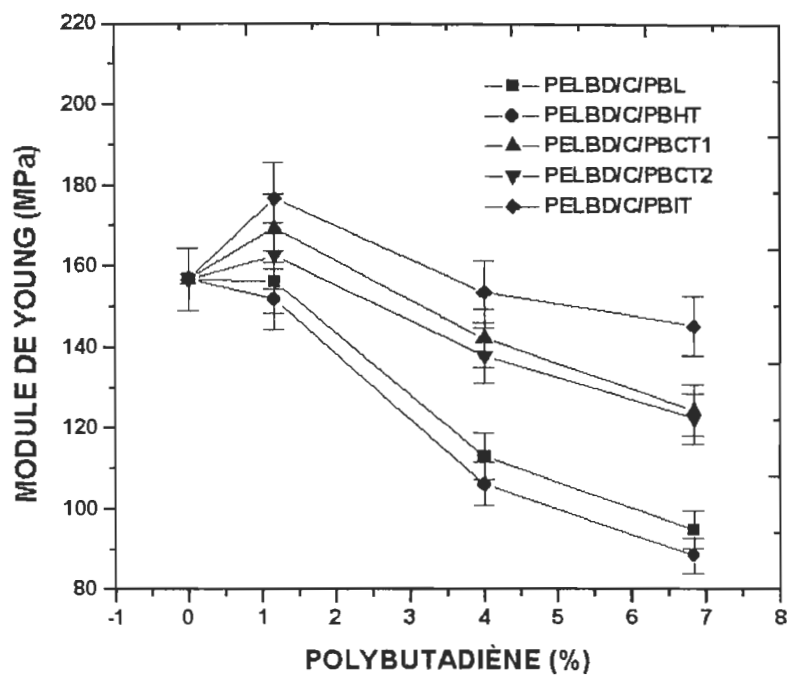


Figure 4.37 Module de Young des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PB.

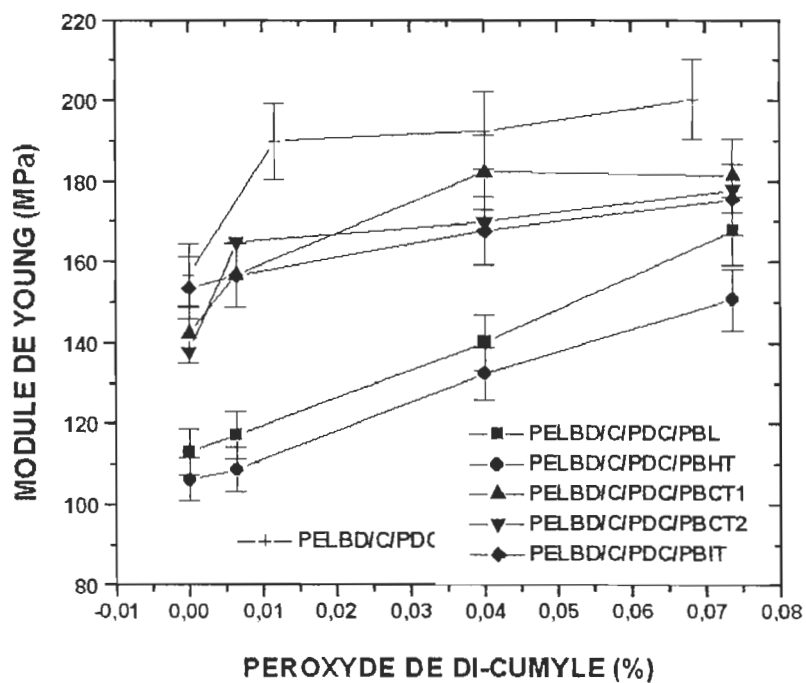


Figure 4.38 Module de Young des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PB (4 %).

4.1.3 Contrainte au seuil d'écoulement

4.1.3.1 Analyse des modèles

Le Tableau 4.8 résume les résultats de l'analyse statistique des modèles de la contrainte au seuil d'écoulement des composites. À partir des valeurs de R-carré et d'après les valeurs de Fmod, on constate que tous les modèles sont applicables et qu'ils ont des termes significatifs. Les modèles des composites à base de PBHT et PBCT1 sont les seuls à avoir des valeurs de Fmaj supérieures au critique. Ce qui signifie qu'ils contiennent des variabilités qui ne sont pas expliquées par l'erreur pure (MS_{PE}). Toutefois, les valeurs de R-carré étant assez élevées, ces variabilités n'invalident pas l'analyse. La valeur la plus mauvaise de R-carré ajusté appartient au modèle du composite de PBL. On constate que ce mauvais résultat ne s'explique pas par le manque d'ajustement.

Tableau 4.8 Analyse des modèles de la contrainte au seuil d'écoulement.

Composites à base de :	R^2	R^2_a	MSE	Fmod	p (9;7)	MS_{PE}	Fmaj	p (5;2)
PBL	0,851	0,6588	3,47	4,43	0,0312	3,00	1,22	0,5080
PBHT	0,971	0,933	0,55	25,84	0,0001	0,04	17,08	0,0562
PBCT1	0,990	0,976	0,26	74,82	0,0000	0,01	27,90	0,0350
PBCT2	0,924	0,827	1,83	9,49	0,0036	1,37	1,47	0,4530
PBIT	0,989	0,975	0,31	70,02	0,0000	0,58	7,13	0,1276

$$F_c \text{ modèle } (0,05; 9; 7) = 3,68$$

$$F_c \text{ manque d'ajustement } (0,05; 5; 2) = 19,3$$

Afin de travailler avec un modèle contenant seulement les facteurs les plus importants, on a enlevé les termes non significatifs du modèle, qui ont été déterminés par la méthode "stepwise". Le Tableau 4.9 illustre les résultats de l'analyse des modèles modifiés. Comme dans l'analyse précédente, les modèles ont tous des valeurs de R-carré ajusté très élevées, sauf le modèle des composites de PBL. La valeur Fmod de ce modèle a augmenté au-dessus de la valeur critique, comme la valeur de p l'indique.

Tableau 4.9 Analyse des modèles modifiés de la contrainte au seuil d'écoulement.

Composites à base de :	R^2	R^2_a	MSE	Fmod	p ($dl_1; dl_2$)	MS _{PE}	Fmaj	p ($dl_1; dl_2$)
PBL	0,706	0,638	3,68	10,41	0,0009 (3,13)	3,00	1,27	0,5215 (11;2)
PBHT	0,948	0,925	0,61	40,58	0,0000 (5,11)	0,04	16,87	0,0572 (9;2)
PBCT1	0,985	0,980	0,23	193,03	0,0000 (4,12)	0,01	20,85	0,0466 (10,2)
PBCT2	0,867	0,848	1,61	45,53	0,0000 (2,14)	1,3700	1,20	0,1368 (12;2)
PBIT	0,980	0,973	0,34	146,02	0,0000 (4,12)	0,06	6,70	0,1368 (10;2)

4.1.3.2 Analyse des facteurs

Le diagramme de Pareto sur la Figure 4.39, nous indique que les facteurs les plus importants du modèle de contrainte au seuil d'écoulement du composite de PBL sont la Cellulose (L), suivie par le PBL (L), puis par le PDC (L). Aucun autre facteur n'a été ajouté au modèle après l'application de la méthode "stepwise". Le modèle conçu pour le composite de PBHT a les mêmes facteurs que le modèle des composites de PBL, auxquels s'ajoute le facteur d'interaction Cellulose*PBHT. La Cellulose (Q) a été ajoutée à ce dernier modèle après élimination des facteurs moins importants.

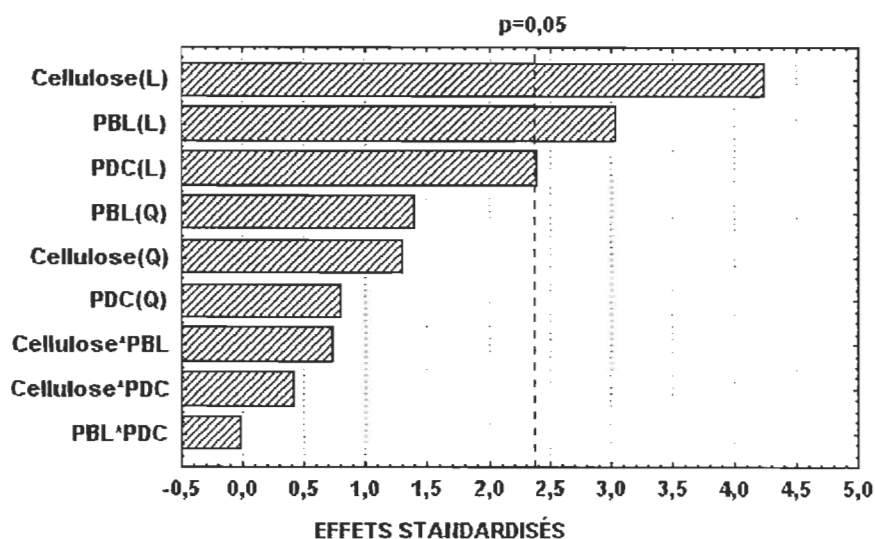


Figure 4.39 Le diagramme de Pareto de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à base de PBL.

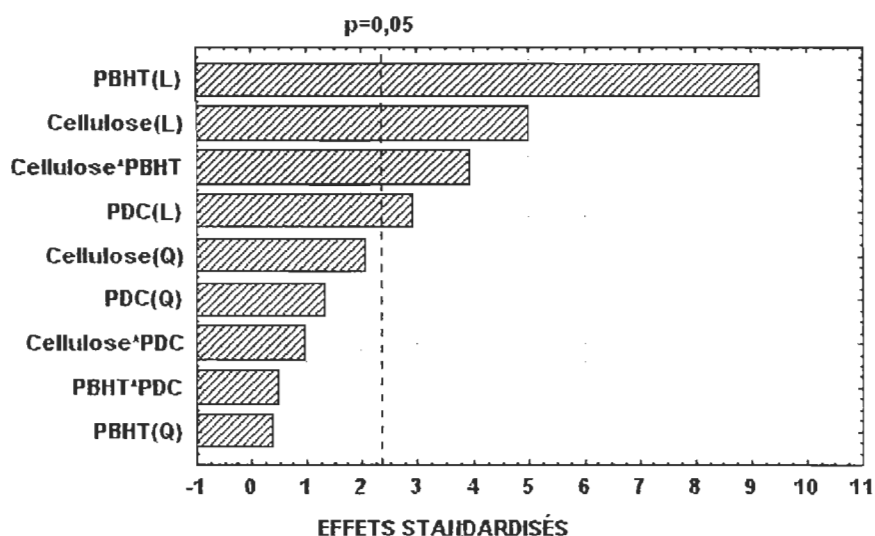


Figure 4.40 Le diagramme de Pareto de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à base de PBHT.

En ce qui concerne le composite de PBCT1, le modèle final est composé, par ordre d'importance, des facteurs suivants : la Cellulose(L), le PDC (L), la Cellulose (Q) et le PDC (Q). On remarque que le PBCT1 (L) n'était pas pris en considération pour l'analyse. Comme dans l'analyse de la résistance au choc, il est peu probable que le PBCT1 n'ait pas d'influence sur le module. Par contre, le modèle de la contrainte au

seuil d'écoulement des composites de PBCT2 tient ce polybutadiène comme le deuxième facteur plus important avant le PDC, qui n'était pas même inclus dans le modèle final.

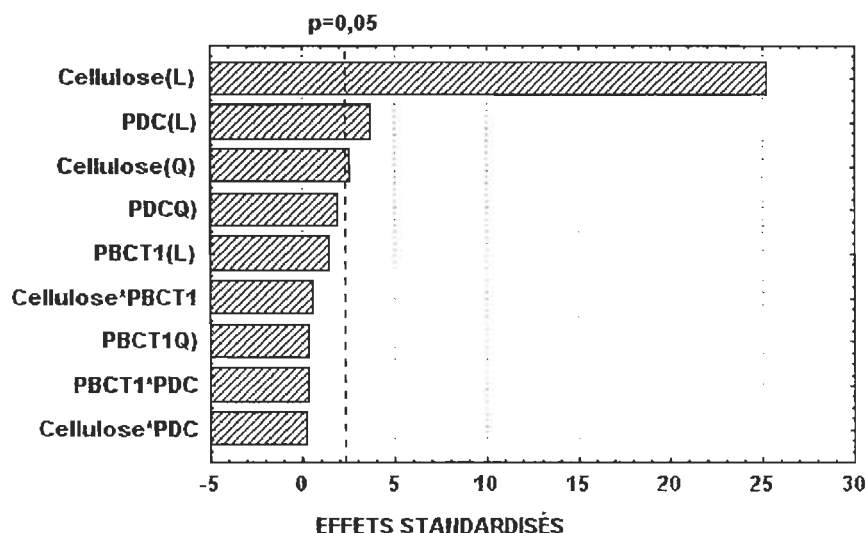


Figure 4.41 Le diagramme de Pareto de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à base de PBCT1.

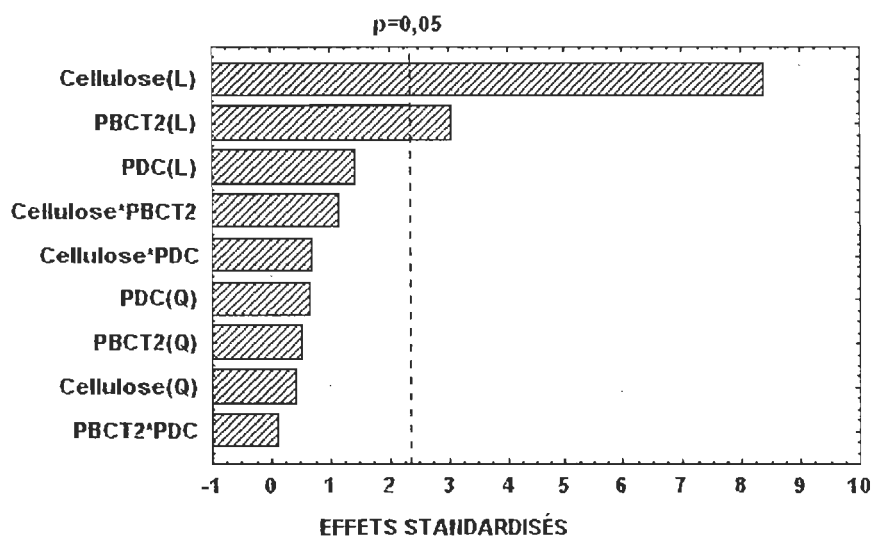


Figure 4.42 Le diagramme de Pareto de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à base de PBCT2.

Les facteurs les plus importants dans le modèle des composites de PBIT sont la Cellulose (L), suivie par le PDC (L), puis le PBIT (L).

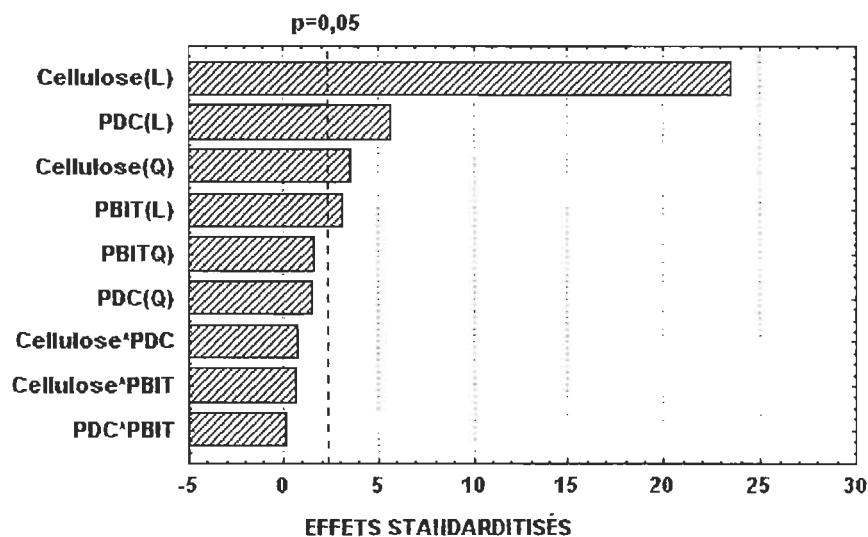


Figure 4.43 Le diagramme de Pareto de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à base de PBIT.

Le Tableau 4.10 résume les effets principaux, des modèles de contrainte au seuil d'écoulement après élimination des facteurs non significatifs, selon le polybutadiène utilisé. Le seul terme commun à tous les modèles est la cellulose linéaire. L'ordre d'importance des effets varie beaucoup selon le polybutadiène. Il est remarquable l'influence du PBHT. Par contre, PBCT1 n'a aucune importance dans le domaine étudié, ce qui ne veut pas dire qu'on peut l'enlever sans causer de modification à la contrainte au seuil.

Tableau 4.10 Les effets principaux selon le polybutadiène utilisé.

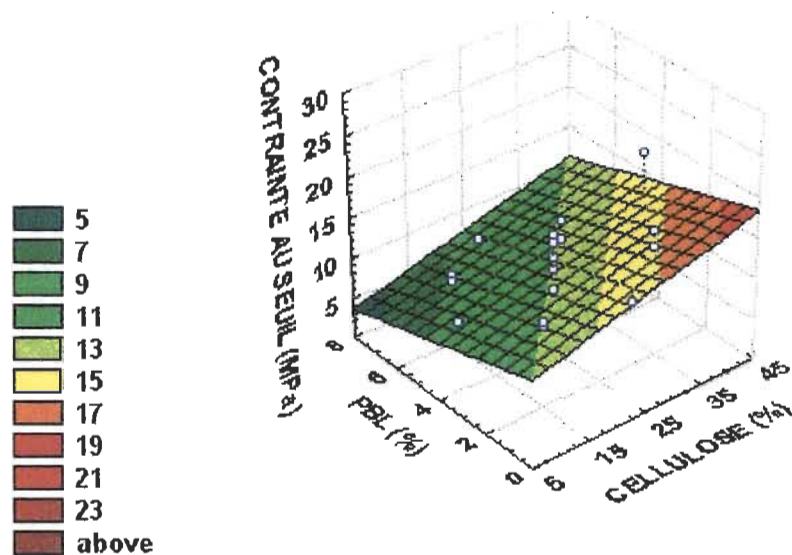
Ordre d'importance	PBL	PBHT	PBCT1	PBCT2	PBIT
1	C(L)	PBHT(L)	C(L)	C(L)	C(L)
2	PBL(L)	C(L)	PDC(L)	PBCT2(L)	PDC(L)
3	PDC(L)	C*PBHT	C(Q)		C(Q)
4		PDC(L)	PDC(L)		PBIT(L)
5		C(Q)			

4.1.3.3 Surface de réponse de la contrainte au seuil d'écoulement (CSE)

L'équation générale de la contrainte au seuil d'écoulement pour les composites de PBL est la suivante :

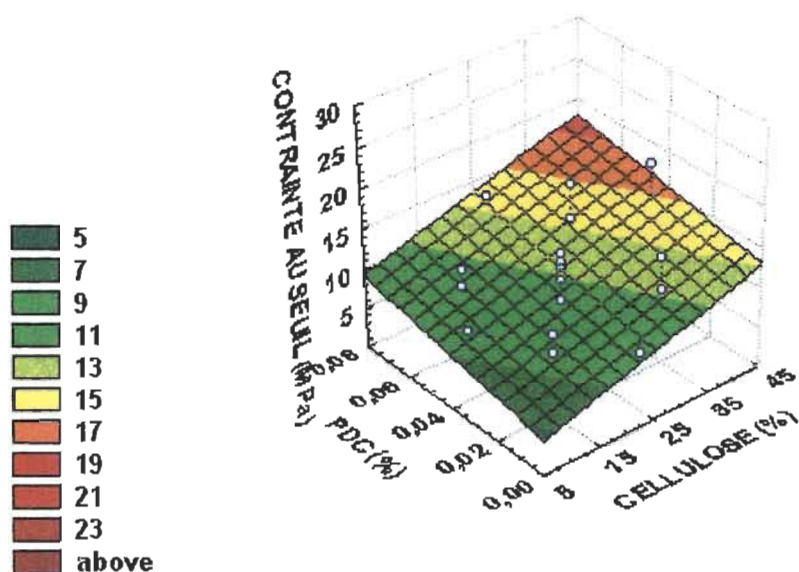
$$\text{CSE} = 11,25 + 2,14\text{Cellulose} - 1,54\text{PBL} + 1,21\text{PDC}$$

Les surfaces de réponse des composites de PBL montrent que la cellulose et le PDC contribuent à augmenter la contrainte au seuil d'écoulement, tandis que le PBL la diminue.



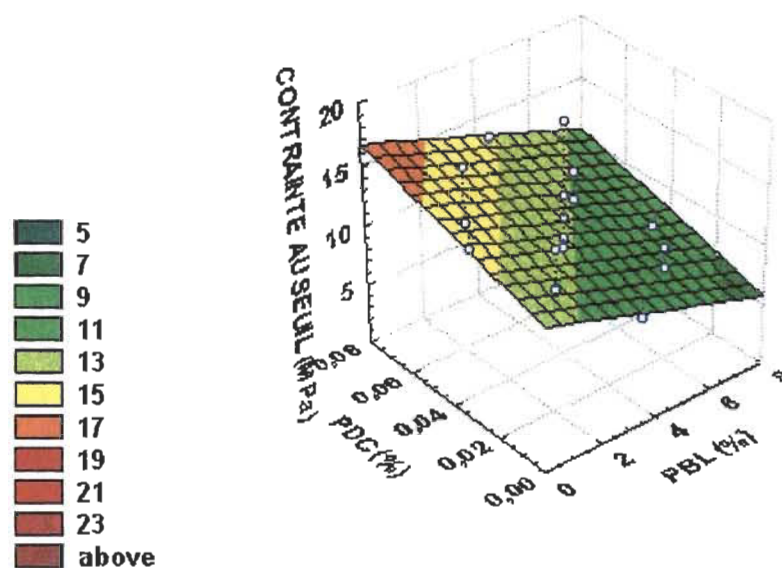
$$\text{CSE} = 11,25 + 2,14\text{Cellulose} - 1,54\text{PBL}.$$

Figure 4.44 Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD/Cellulose/PDC(0,04 %)/PBL.



$$CSE = 11,25 + 2,14Cellulose + 1,21PDC .$$

Figure 4.45 Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD/Cellulose/PDC/PBL(4 %).



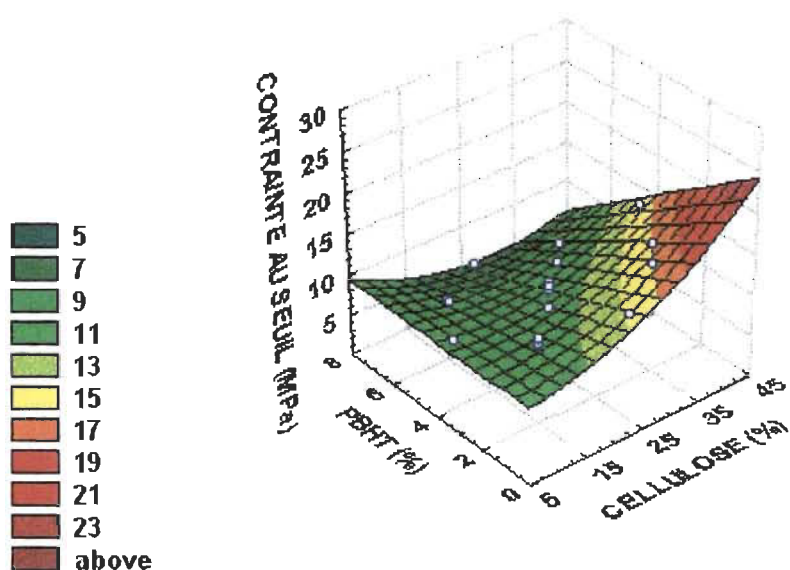
$$CSE = 11,25 - 1,54PBL + 1,21PDC .$$

Figure 4.46 Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose(25 %) / PDC / PBL .

À partir de l'équation générale du modèle de la contrainte au seuil d'écoulement des composites de PBHT, et d'après les surfaces de réponses, on constate que cette propriété s'accroît avec l'ajout de PDC et de Cellulose, mais se détériore avec l'ajout PBHT,

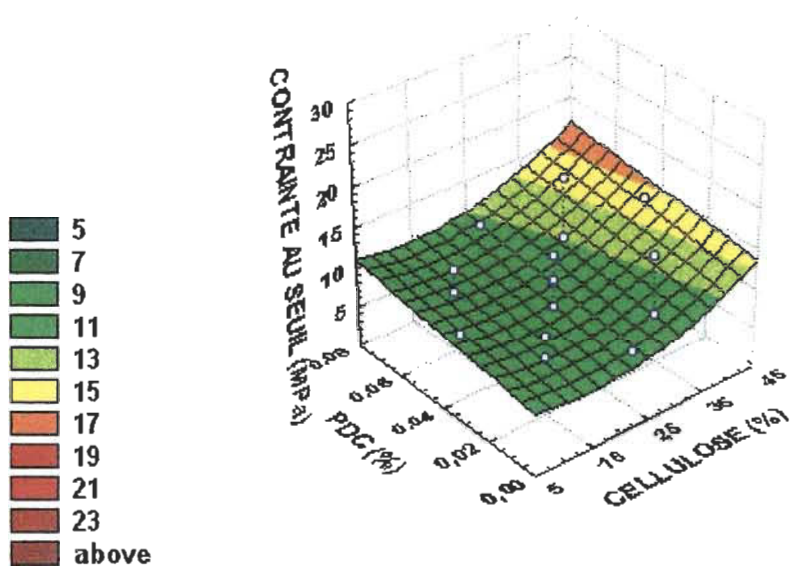
comme pour les composites de PBL. Cependant, il y a encore l'effet négatif du terme d'interaction Cellulose*PBHT et du terme à la deuxième puissance de la cellulose (Figure 4.47 et Figure 4.48). En observant la Figure 4.47, on note qu'à des concentrations plus élevées de PBHT, la contrainte diminue avec l'ajout de cellulose. D'autre part, à des concentrations plus faibles de PBHT, la contrainte s'accroît dans des proportions encore supérieures avec l'ajout de cellulose.

$$\text{CSE} = 9,39 + 1,41\text{Cellulose} + 0,73\text{Cellulose}^2 - 2,27\text{PBHT} + 0,82\text{PDC} - 1,15\text{CellulosePBHT}.$$



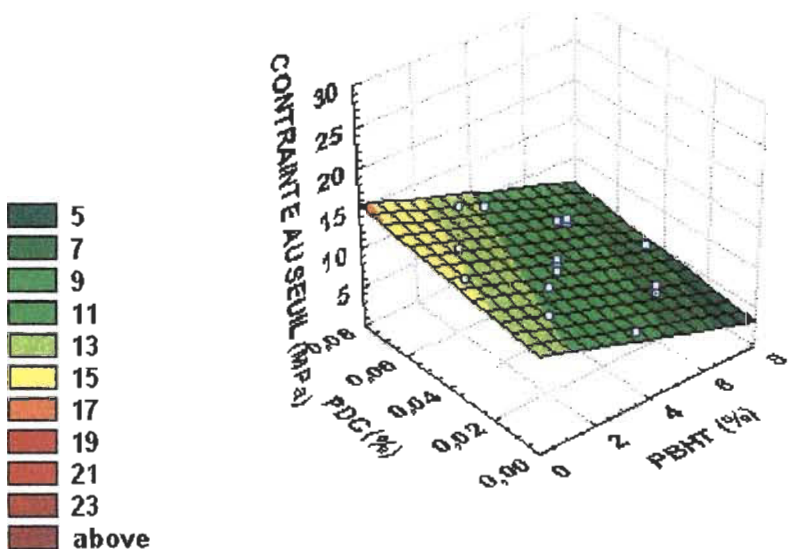
$$\text{CSE} = 9,39 + 1,41\text{Cellulose} + 0,73\text{Cellulose}^2 - 2,27\text{PBHT} - 1,15\text{CellulosePBHT}.$$

Figure 4.47 Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBHT.



$$CSE = 9,39 + 1,41\text{Cellulose} + 0,73\text{Cellulose}^2 + 0,82\text{PDC}.$$

Figure 4.48 Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD/Cellulose/PDC/PBHT(4 %).



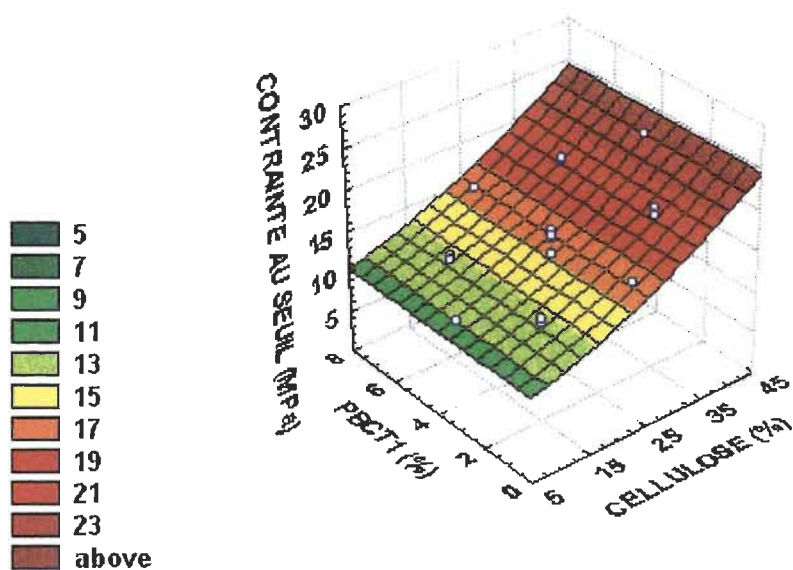
$$CSE = 9,39 - 2,27\text{PBHT} + 0,82\text{PDC}.$$

Figure 4.49 Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PBHT.

La Figure 4.50 ne présente que l'effet de la cellulose, puisque l'effet du PBCT1 n'était pas inclus dans le modèle. En comparant ce graphique avec les autres, on constate que les contraintes au seuil d'écoulement obtenues avec l'addition du PBCT1 sont supérieures à celles obtenues avec le PBL et le PBHT. Les résultats sont seulement comparables à ceux obtenus avec le PBCT2 et le PBIT. Le PDC contribue à l'augmentation de la contrainte des composites de PBCT1 et PBIT, mais il n'a pas un effet important pour les composites à base de PBCT2, dans ce domaine. Le PBCT2 joue sur la contrainte en la diminuant légèrement. L'équation générale qui suit s'applique au modèle de contrainte au seuil d'écoulement des composites de PBIT :

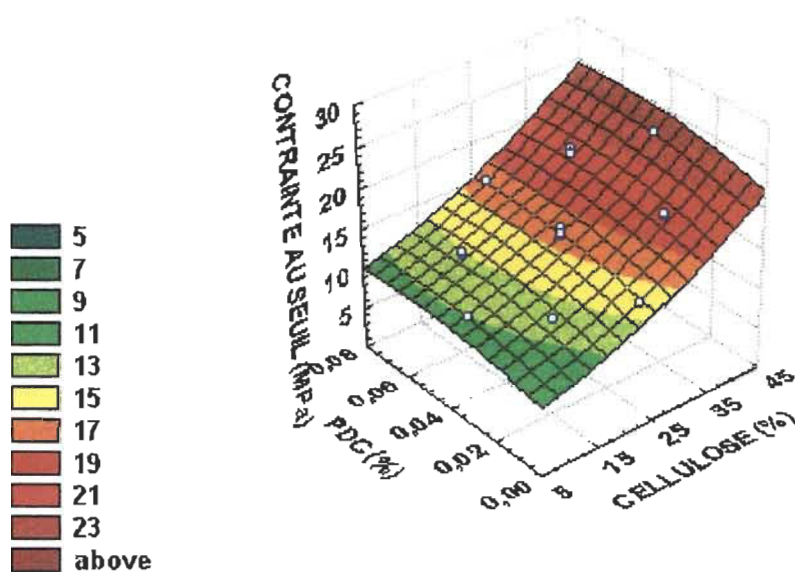
$$\text{CSE} = 15,56 + 3,59\text{Cellulose} + 0,74\text{Cellulose}^2 + 0,49\text{PBIT} + 0,88\text{PDC}.$$

Tous les facteurs ont l'influence positive sur la contrainte de ces composites.



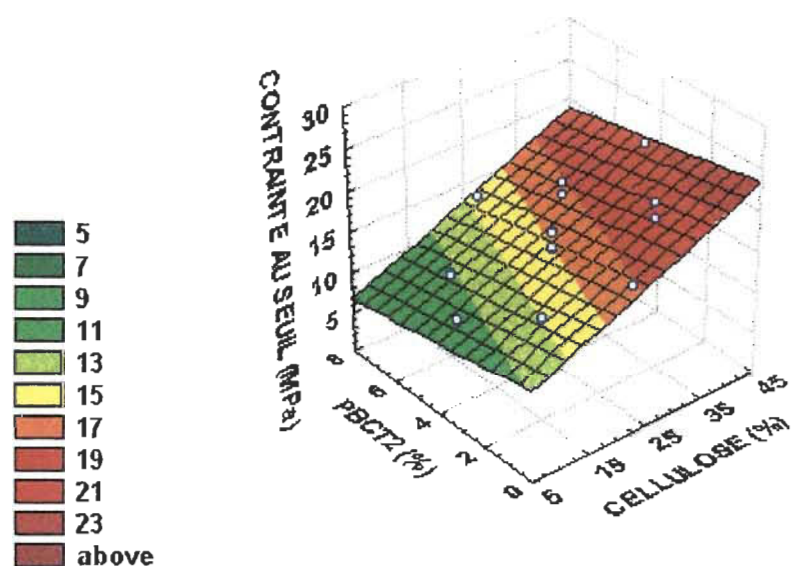
$$\text{CSE} = 15,86 + 3,50\text{Cellulose} + 0,39\text{Cellulose}^2.$$

Figure 4.50 Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBCT1.



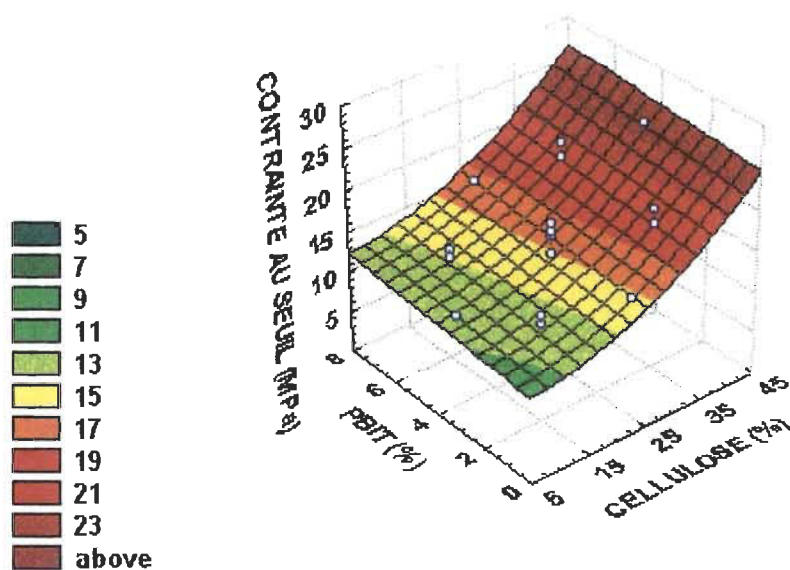
$$\text{CSE} = 15,86 + 3,50\text{Cellulose} + 0,39\text{Cellulose}^2 + 0,51\text{PDC} - 0,31\text{PDC}^2.$$

Figure 4.51 Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC / PBCT1 (4 %).



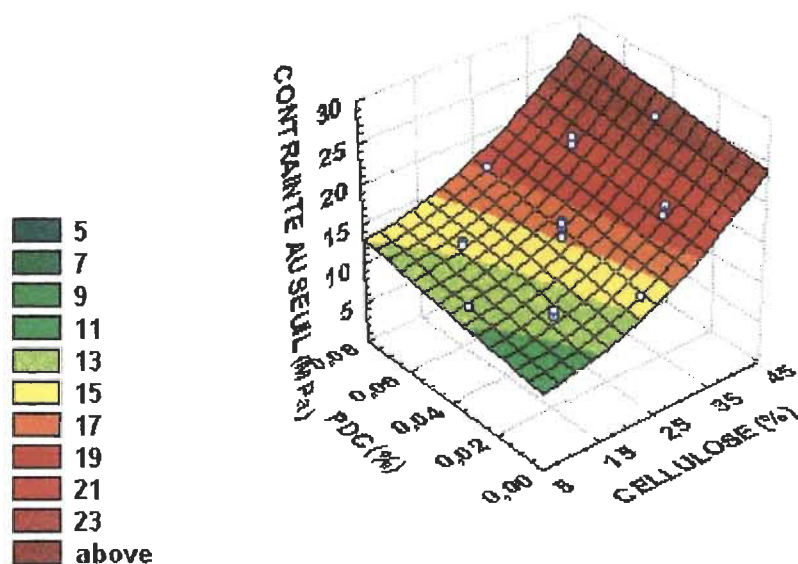
$$\text{CSE} = 15,04 + 3,07\text{Cellulose} - 1,13\text{PBCT2}$$

Figure 4.52 Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PBCT2.



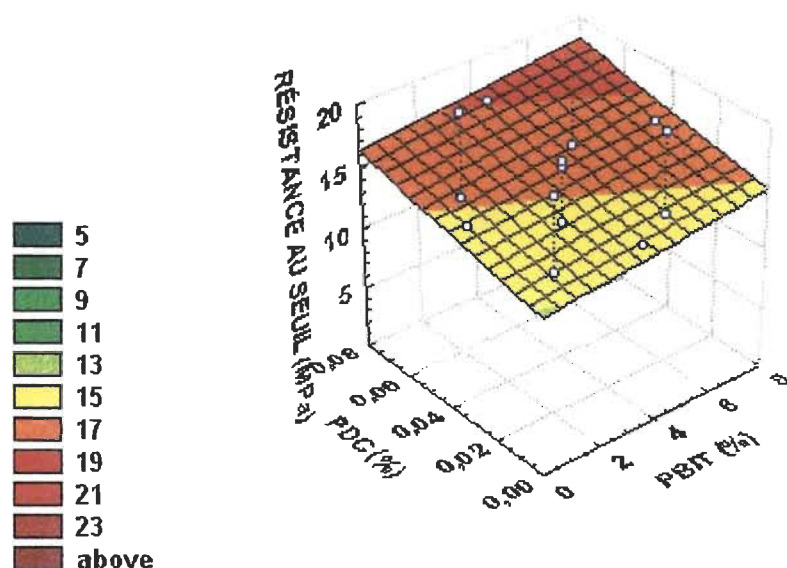
$$CSE = 15,56 + 3,59Cellulose + 0,74Cellulose^2 + 0,49PBIT.$$

Figure 4.53 Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD/Cellulose/PDC(0,04 %)/PBIT.



$$CSE = 15,56 + 3,59Cellulose + 0,74Cellulose^2 + 0,88PDC.$$

Figure 4.54 Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD/Cellulose/PDC/PBIT(4 %).



$$CSE = 15,56 + 0,49PBIT + 0,88PDC$$

Figure 4.55 Contrainte au seuil d'écoulement de PELBD/Cellulose(25 %)/PDC/PBIT.

4.1.3.4 Comparaison des composites par rapport à des courbes de référence

La comparaison de cette propriété à l'aide des courbes des composites de référence (PELBD/C et PELBD/C/PDC) permet à nouveau de diviser les composites par rapport aux polybutadiènes. Comme on peut le voir sur la Figure 4.56, les courbes de contrainte au seuil des composites qui contiennent PBL et PBHT se rencontrent entre les deux courbes de référence, tandis que les autres sont portées au-dessus. En analysant le même graphique, on confirme l'effet positif du PBIT, comme on l'a déjà constaté lors de la surface de réponse. De plus, on constate que le PBCT1 contribue de façon positive à la valeur de la contrainte au seuil du composite, contrairement à l'absence d'influence qui était prévu par le modèle.

Sur la Figure 4.56 on montre les courbes basées sur l'équation théorique de Pukanszky et coll. (eq. 2.9) contenant une variété des valeurs de B. Ce paramètre a été choisi de manière à bien encadrer les données expérimentales. La valeur de la contrainte de la

matrice choisie dans ce cas a été celle du polyéthylène. On voit que les courbes de l'équation théorique ne sont pas adéquates pour bien décrire le comportement de cette propriété. Pour les composites de PBL, de PBHT et PELBD/C, le problème d'ajustement de la courbe apparaît au-delà de 25 % de cellulose. Dans le cas des composites de PBCT1, de PBCT2 et de PBIT, le problème d'ajustement est plutôt à de faibles concentrations de cellulose. Ceci est dû à l'augmentation de la contrainte au seuil des mélanges induits par les polybutadiènes et le PDC.

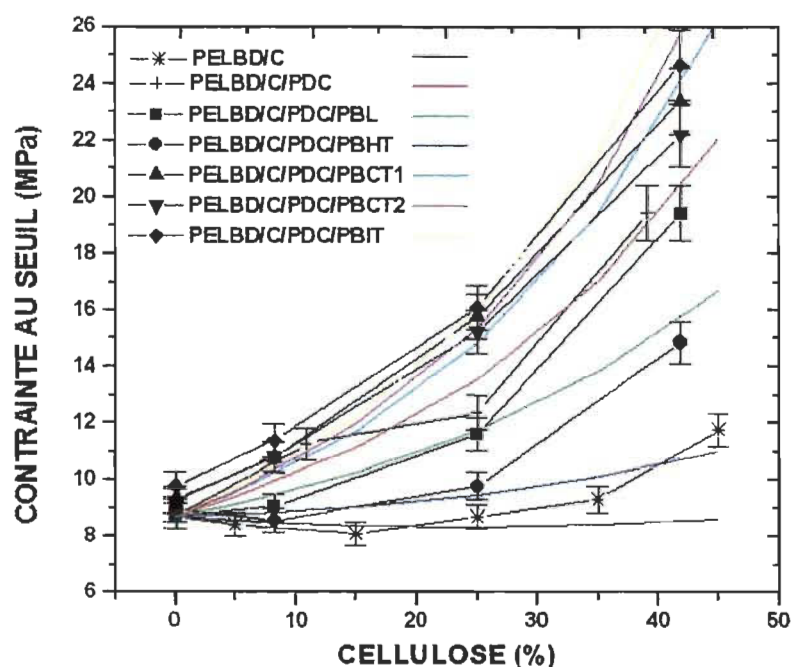


Figure 4.56 Contrainte au seuil d'écoulement des composites de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PB (4 %).

La contrainte au seuil des mélanges des PBL et PBHT en présence de PDC n'est pas beaucoup influencée par le polybutadiène tel que le PBCT1, le PBCT2 et le PBIT. Pour comprendre l'influence de la valeur de la contrainte au seuil de la matrice sur l'équation théorique, on a essayé une approche originale. On a utilisé les valeurs des contraintes au seuil des mélanges de référence, au lieu du polyéthylène pure, comme la contrainte de la matrice (Figure 4.57). En effet, il y a eu un ajustement parfait de l'équation théorique aux points expérimentaux des composites du groupe β . Les valeurs du paramètre B pour ces composites ont été également ajustées (Tableau 4.11). Étant donné que la surface spécifique et la densité des fibres de cellulose sont constantes pour tous les composites,

la valeur de B dépend donc de la contrainte à l'interphase, de l'épaisseur de l'interphase et de la contrainte de la matrice, selon l'équation 2.10.

Dans le cas des composites de PELBD/C, PELBD/C/PDC, PELBD/C/PDC/PBL et PELBD/C/PDC/PBHT, les valeurs de la contrainte au seuil des mélanges sont très proches du polyéthylène pur. Par conséquent, il n'y a pas eu de variation de la valeur de B. Le fait que les points expérimentaux se détachent de la courbe théorique au-delà de 25 % de cellulose peut être lié à l'agglomération des fibres à partir de cette concentration.

La comparaison entre les courbes théoriques et les données expérimentales des composites de PBCT1, de PBCT2 et de PBIT amène à penser que PBCT1, le PBCT2 et le PBIT apportent des modifications à la matrice. Ce qui joue un rôle très important sur la performance de ces composites. De plus, les valeurs de B sont plus élevées pour ces composites que pour les composites de PBL et PBHT. Ce qui suggère des contraintes à l'écoulement plus élevées et/ou une interphase plus épaisse

Tableau 4.11 Les valeurs de la constante B selon le composite et la valeur de contrainte au seuil d'écoulement de la matrice (σ_{y0}).

	B ($\sigma_{y0} = \sigma_y$ PELBD)	B ($\sigma_{y0} = \sigma_y$ mélange)
PELBD/C	0,9	0,9
PELBD/C/PDC	3,6	3,6
PELBD/C/PDC/PBL	2,8	2,8
PELBD/C/PDC/PBHT	1,6	1,6
PELBD/C/PDC/PBCT1	4,1	3,8
PELBD/C/PDC/PBCT2	4,3	4,0
PELBD/C/PDC/PCIT	4,5	4,0

L'équation de Nicholais et Narkis (eq. 2.8) pars du principe que la charge n'est transmise que par la phase continue de polymère. Ainsi, la valeur de contrainte au seuil d'écoulement devrait décroître avec l'ajoute de cellulose, mais les résultats sont en complète désaccord avec ce principe. Ce qui nous amène à conclure que il y a une

transmission de charge aux fibres et non seulement à la phase continue. De ce fait, l'équation de Nicholais et Narkis était complètement inadéquate, donc on ne l'a pas montré sur la Figure 4.57.

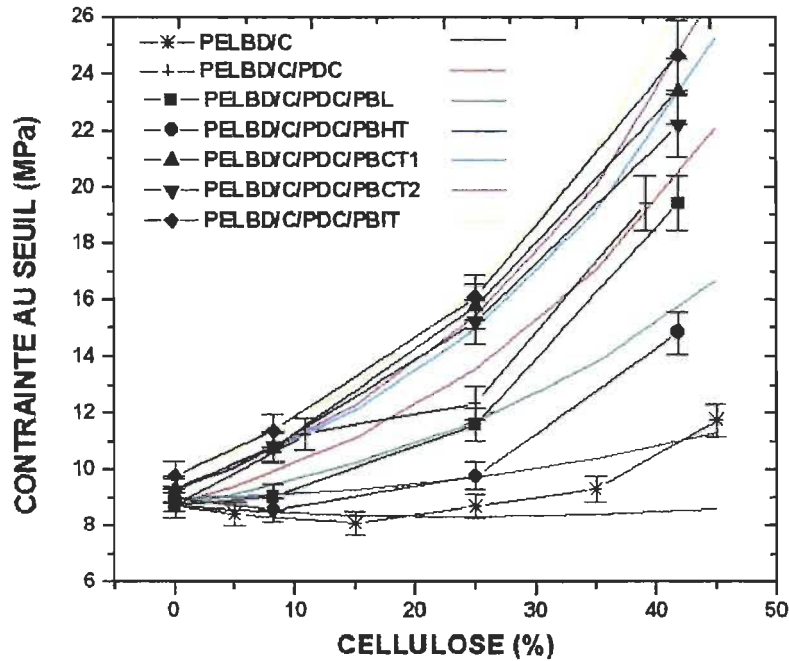


Figure 4.57 Contrainte au seuil d'écoulement des composites de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %) / PB (4 %).

Les valeurs de contrainte au seuil d'écoulement des composites avec PDC sont plus élevées que celles des composites sans PDC. Pour les composites de PBCT1 et PBCT2, la diminution de la contrainte avec l'ajout de polybutadiène est moins importante lorsqu'il y a du PDC dans la composition, comme on le constate en comparant la Figure 4.58 et la Figure 4.59. La contrainte, des composites de PBIT sans PDC, s'accroît dans des proportions encore supérieures aux autres avec l'ajout de ce polybutadiène. Le PDC entraîne une augmentation supplémentaire de la contrainte de ces composites de PBIT .

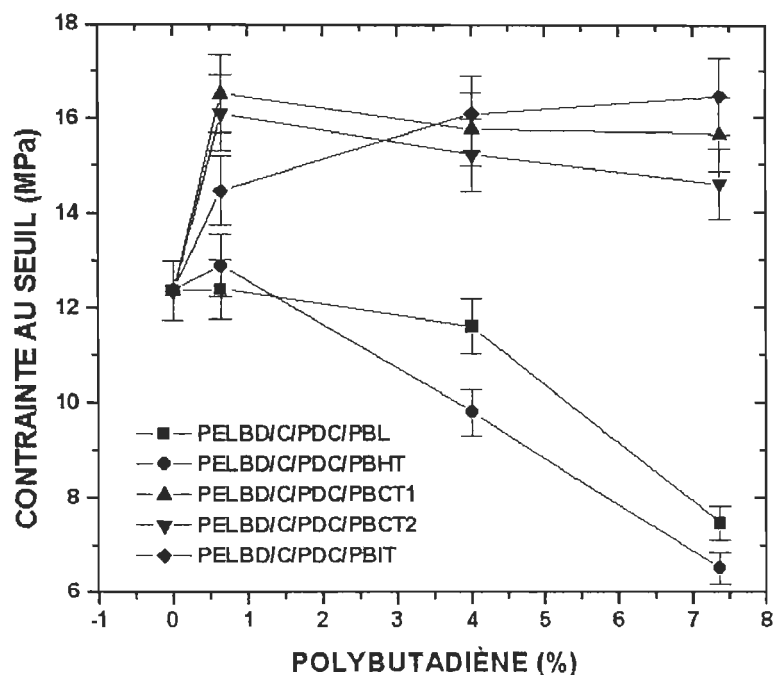


Figure 4.58 Contrainte au seuil d'écoulement des composites de PELBD / Cellulose (25 %)/ PDC (0,04 %) / PB.

La Figure 4.60, illustre plus clairement l'effet positif du PDC sur cette propriété indépendamment du polybutadiène utilisé. Ces résultats sont en accord avec les observations faites par Sapiuha et coll. [15, 98], qui ont utilisé de petites quantités de PDC dans des composites de polyéthylène et des fibres de cellulose.

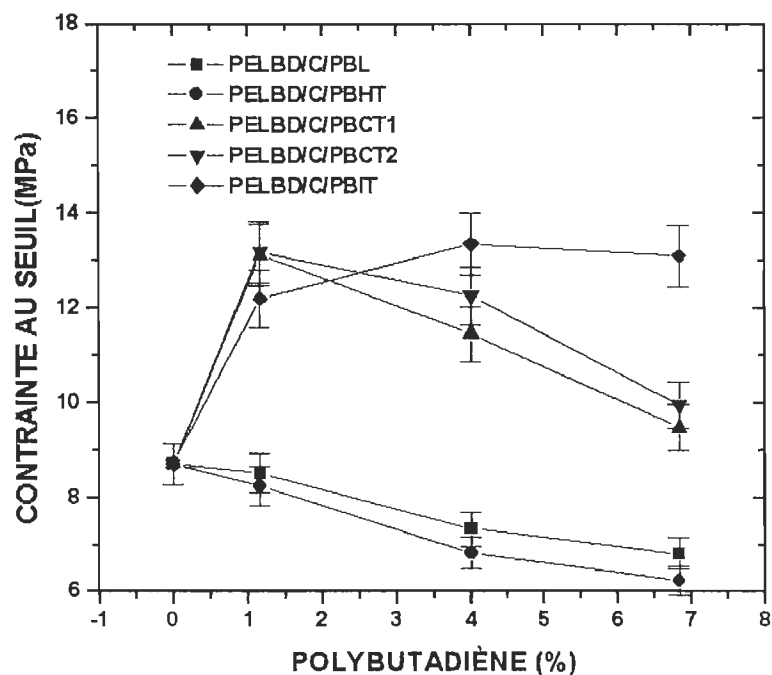


Figure 4.59 Contrainte au seuil d'écoulement des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PB.

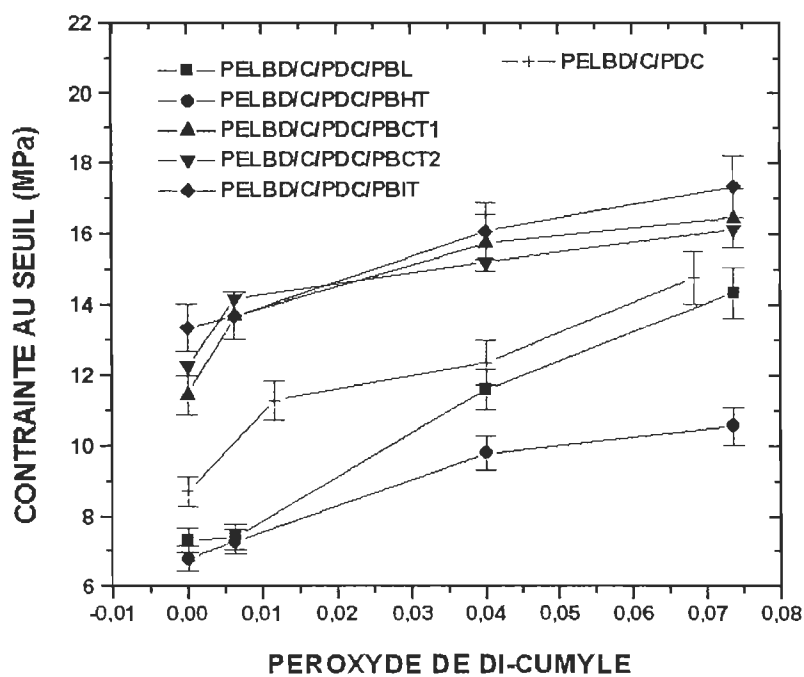


Figure 4.60 Contrainte au seuil d'écoulement des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PB (4 %).

4.1.4 Ténacité

4.1.4.1 Analyse des modèles

D'après les valeurs de R-carré des modèles de ténacité (Tableau 4.12), les modèles des composites à base de PBL, de PBHT et de PBCT2 sont très satisfaisants, tandis que ceux des composites à base de PBCT1 et PBIT sont à peine acceptables. Le modèle du composite à base de PBCT1 ne semble pas avoir de termes significatifs. Les valeurs de F_{maj} de tous les modèles nous indiquent que les variabilités ne sont pas expliquées par l'erreur expérimentale. Étant donné que les valeurs de la moyenne au carré de la somme des pures erreurs (MS_{PE}) des modèles sont plus faibles que les moyennes au carré de la somme des erreurs (MSE); on constate un manque d'ajustement du modèle. Dans le cas des composites à base de PBL, de PBHT et de PBCT2, cette constatation ne cause pas de problème, puisque les valeurs de R-carré de ces modèles sont très larges, impliquant donc moins de 5 % de manque d'ajustement dans le pire des cas.

Tableau 4.12 Analyse des modèles pour la ténacité.

Composites à base de :	R^2	R^2_a	MSE	Fmod	p (9;7)	MS_{PE}	F_{maj}	p (5;2)
PBL	0,976	0,944	182,65	31,26	0,0001	1,27	201,62	0,0049
PBHT	0,975	0,942	188,14	29,72	0,0001	0,12	2177,6	0,0046
PBCT1	0,748	0,426	814,55	2,32	0,1400	0,35	3274,32	0,0003
PBCT2	0,952	0,890	227,42	15,41	0,0010	4,13	76,77	0,0001
PBIT	0,848	0,654	499,47	4,35	0,0327	0,36	1955,10	0,0005

$$F_c \text{ modèle } (0,05; 9; 7) = 3,68$$

$$F_c \text{ manque d'ajustement } (0,05; 5; 2) = 19,3$$

Les résultats de l'élimination des effets non significatifs par la méthode "stepwise" de tous les modèles sont illustrés au Tableau 4.13. En comparant les valeurs de R_a du Tableau 4.12 avec celles du Tableau 4.13, on note qu'il y a eu une amélioration de l'applicabilité des modèles des composites à base de PBCT1, PBCT2 et PBIT, par rapport aux modèles avec tous les termes. Toutefois, ils conservent une faible capacité prévisionnelle, et des valeurs très élevées du rapport F dû au manque d'ajustement.

Tableau 4.13 Analyse des modèles modifiés pour la ténacité.

Composites à base de :	R^2	R^2_a	MSE	Fmod	p ($dl_1; dl_2$)	MS _{PE}	Fmaj	p ($dl_1; dl_2$)
PBL	0,954	0,938	203,30	61,77	0,0000 (4,12)	1,27	192,53	0,0052 (10;2)
PBHT	0,956	0,937	204,11	48,41	0,0000 (5,11)	0,12	2062,60	0,0005 (9;2)
PBCT1	0,730	0,691	438,28	18,89	0,0001 (2,14)	0,35	1468,17	0,0007 (13,2)
PBCT2	0,924	0,906	194,33	52,51	0,0000 (3,13)	4,13	55,48	0,0178 (11;2)
PBIT	0,792	0,762	342,94	26,63	0,0000 (2,14)	0,36	1118,71	0,0009 (12;2)

4.1.4.2 Analyse des facteurs

L'analyse des facteurs des modèles au complet, en utilisant les diagrammes de Pareto, nous indique que la cellulose linéaire est de loin le facteur le plus significatif, suivi par la cellulose au carré. Pour les modèles de PBL, de PBCT1 et de PBIT il n'y a pas de troisième facteur. Dans le cas du PBL, on a conservé les termes PDC et PBL au carré après l'analyse "stepwise". Pour ce qui est du PBHT, les effets par ordre décroissant d'importance sont : la cellulose (L), la cellulose (Q), le PDC(Q), le PBHT (L), et le PBHT(Q). Le modèle des composites à base de PBCT2 diffère de celui du PBCT1, surtout à cause de l'effet de l'interaction cellulosePBCT2.

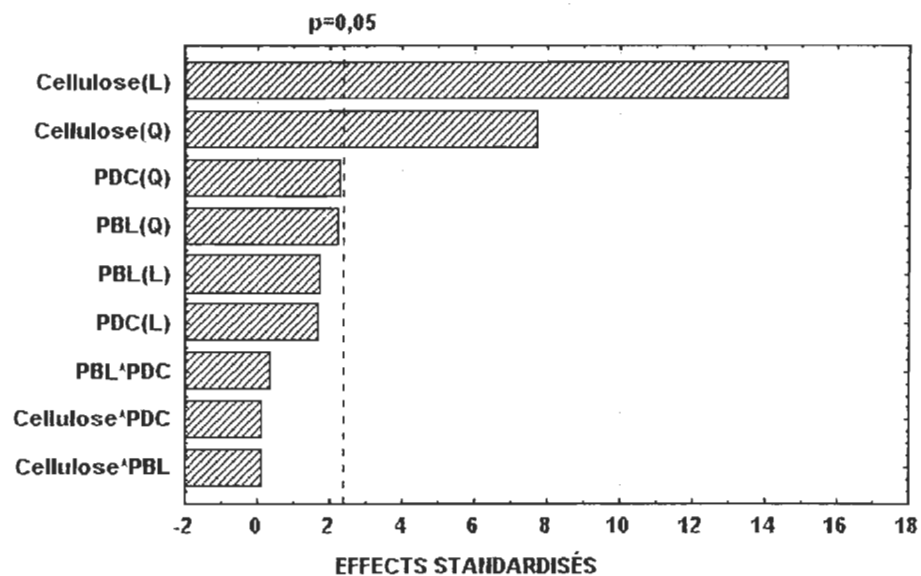


Figure 4.61 Diagramme de Pareto de la ténacité des composites à base de PBL.

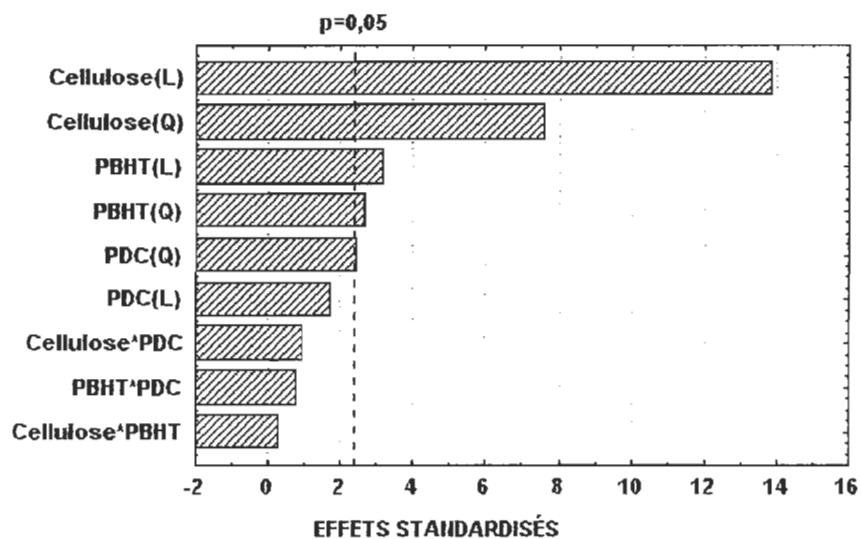


Figure 4.62 Diagramme de Pareto de la ténacité des composites à base de PBHT.

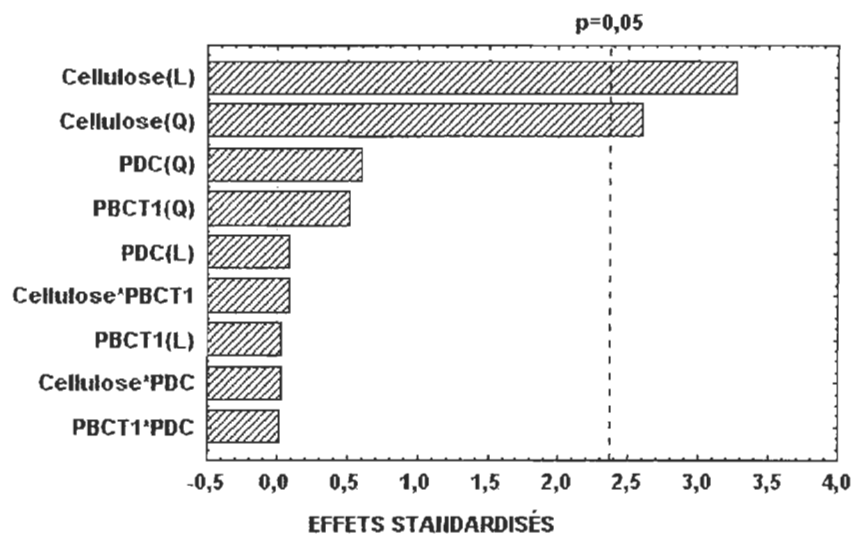


Figure 4.63 Diagramme de Pareto de la ténacité des composites à base de PBCT1.

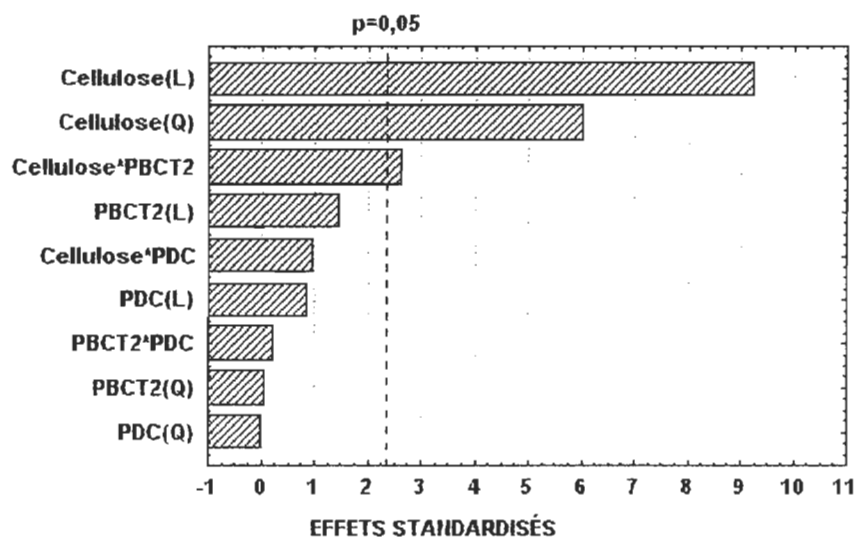


Figure 4.64 Diagramme de Pareto de la ténacité des composites à base de PBCT2.

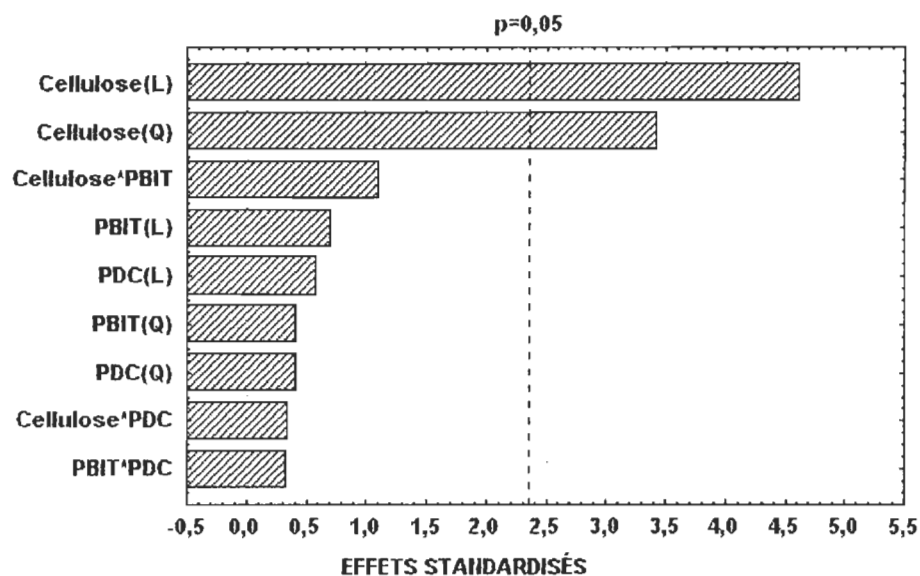


Figure 4.65 Diagramme de Pareto de la ténacité des composites à base de PBIT.

Le Tableau 4.14 résume les effets principaux, des modèles de contrainte au seuil d'écoulement après élimination des facteurs non significatifs, selon le polybutadiène utilisé. Les termes communs à tous les modèles sont la cellulose linéaire et la cellulose quadratique. L'ordre d'importance des effets varie beaucoup selon le polybutadiène. Les modèles des composites à base de PBHT et de PBCT2 sont les seuls à avoir d'autres facteurs. Cependant, ils ont une importance mineure dans le modèle.

Tableau 4.14 Les effets principaux selon le polybutadiène utilisé.

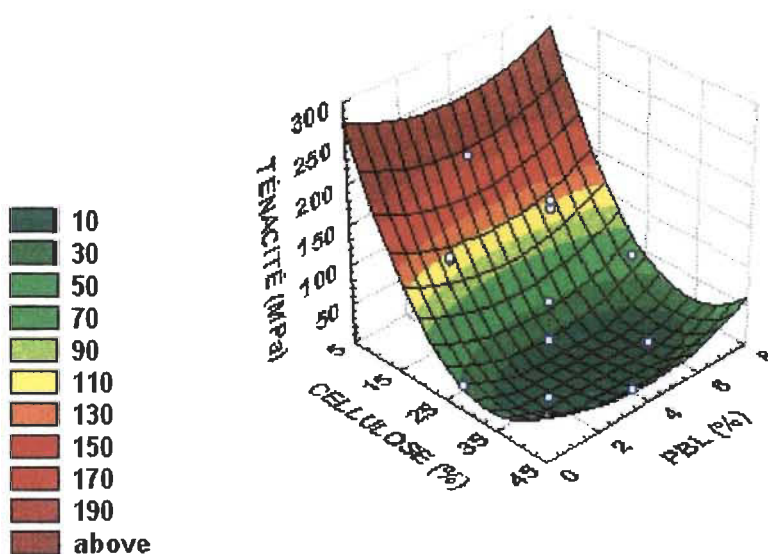
Ordre d'importance	PBL	PBHT	PBCT1	PBCT2	PBIT
1	C(L)	C(L)	C(L)	C(L)	C(L)
2	C(Q)	C(Q)	C(Q)	C(Q)	C(Q)
3		PBHT(L)		C*PBCT2	
4		PBHT(Q)			
5		PDC(Q)			

4.1.4.3 Surface de réponse de la ténacité (T)

L'équation générale de la surface de réponse des composites de PELBD/ Cellulose/ PBL/ PDC est la suivante :

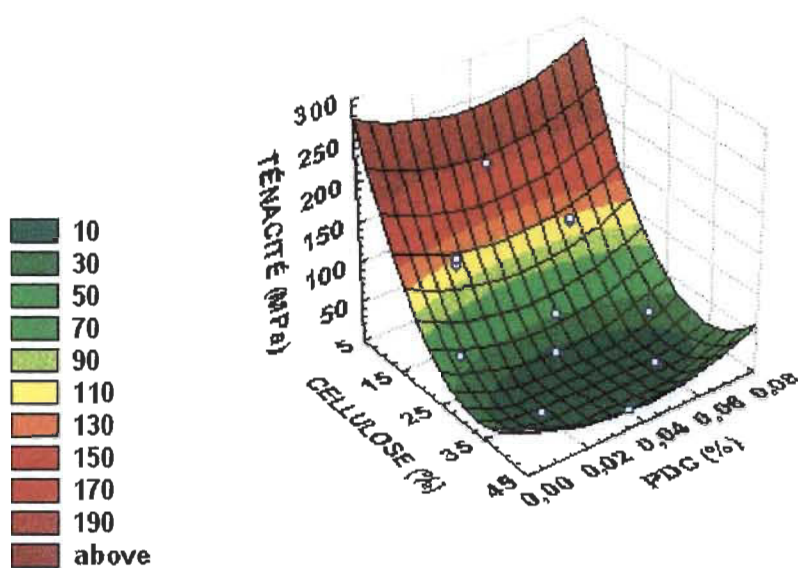
$$T = 5,88 - 53,61\text{Cellulose} + 31,20\text{Cellulose}^2 + 9,24\text{PBL}^2 + 9,30\text{PDC}^2$$

Les surfaces de réponse des composites par rapport à la cellulose ont toutes le même aspect, parce que le composant le plus important est la cellulose à la puissance 1 et 2. L'effet de la cellulose sur la ténacité des composites est négatif. Il n'est pas surprenant de rencontrer une dépression dans la courbe au delà de 25 % de cellulose. Les surfaces de réponse de la ténacité des composites de PBL avec une concentration fixe de PDC à 0,04 % (Figure 4.66) et une concentration fixe de PBL à 4 % (Figure 4.67) sont presque identiques. Le comportement de la surface de réponse à une concentration constante de 25 % de cellulose, Figure 4.68, montre un minimum autour du point central, soit PELBD/25 %C/4 %PB/0,04 %PDC. Le même comportement est observé pour les composites à base de PBHT, mais la courbe est déplacée vers une concentration plus faible de polybutadiène. Ce même déplacement est observé sur la Figure 4.69 par rapport à la cellulose.



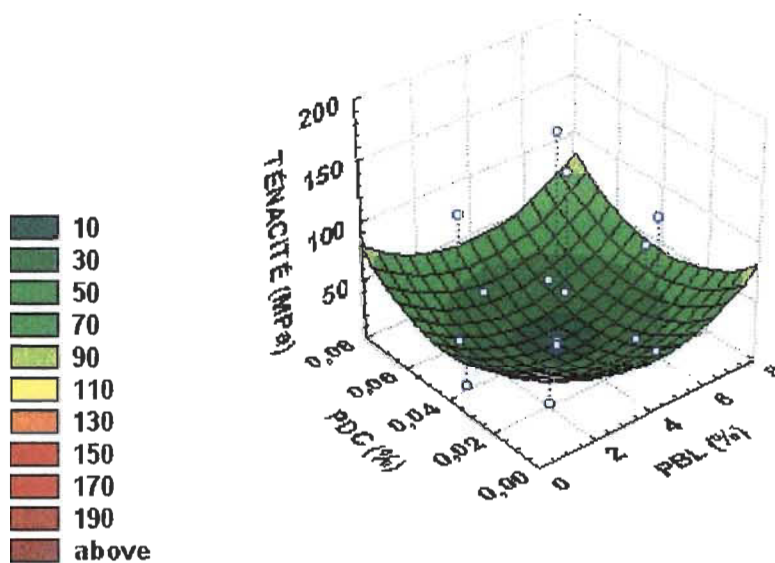
$$T = 5,88 - 53,61*\text{Cellulose} + 31,20*\text{Cellulose}^2 + 9,24*\text{PBL}^2$$

Figure 4.66 Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC(0.04 %)/ PBL.



$$T = 5,88 - 53,61 * \text{Cellulose} + 31,20 * \text{Cellulose}^2 + 9,30 * \text{PDC}^2$$

Figure 4.67 Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC/ PBL (4 %).

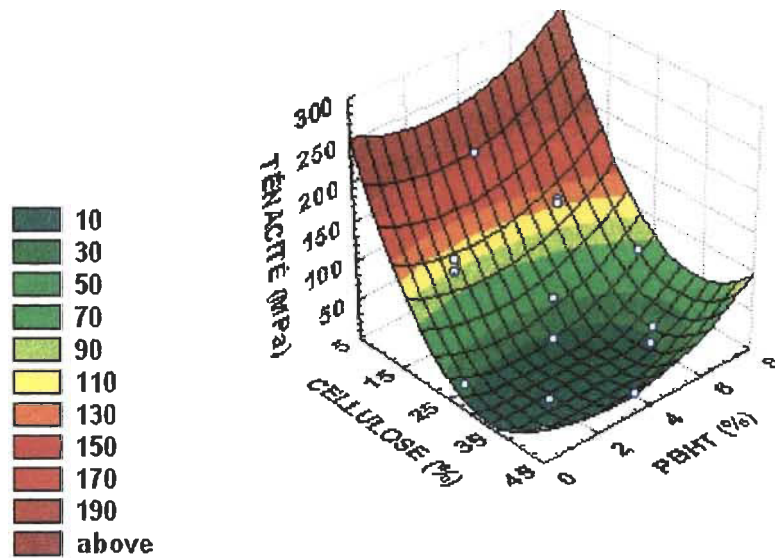


$$T = 5,88 + 9,24 * \text{PBL}^2 + 9,30 * \text{PDC}^2$$

Figure 4.68 Ténacité de PELBD/ Cellulose (25 %)/ PDC / PBL.

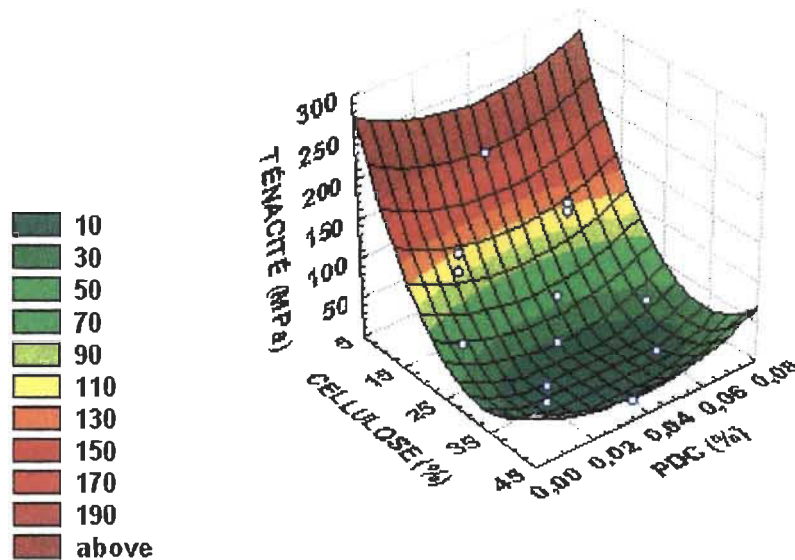
L'équation générale de la ténacité du composite à base de PBHT est la suivante :

$$T = 5,99 - 51,62*Cellulose + 31,24*Cellulose^2 + 11,99*PBHT + 11,06*PBHT^2 + 10,05*PDC^2$$



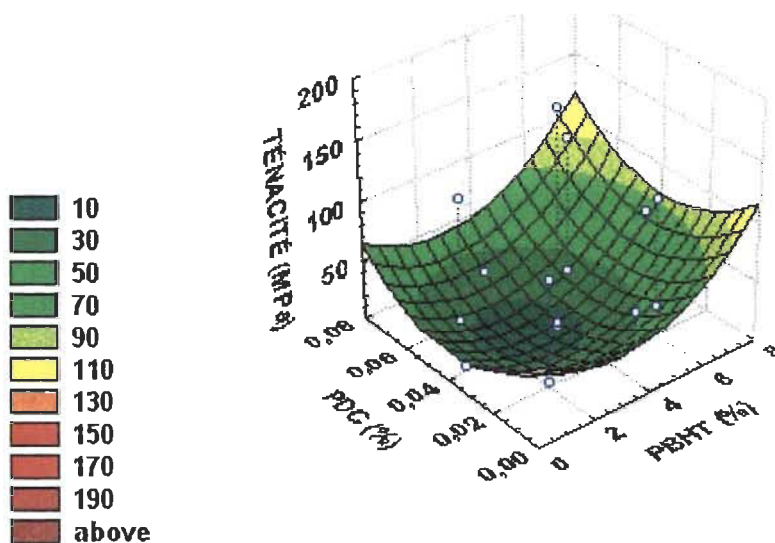
$$T = 5,99 - 51,62*Cellulose + 31,24*Cellulose^2 + 11,99*PBHT + 11,06*PBHT^2$$

Figure 4.69 Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC (0,04 %)/ PBHT.



$$T = 5,99 - 51,62*Cellulose + 31,24*Cellulose^2 + 10,05*PDC^2$$

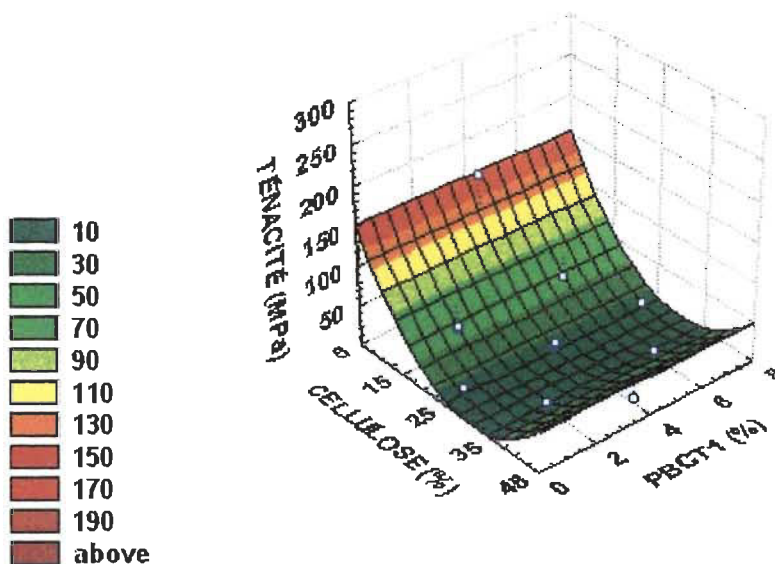
Figure 4.70 Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC/ PBHT (4 %).



$$T = 5,99 + 11,99 \cdot PBHT + 11,06 \cdot PBHT^2 + 10,05 \cdot PDC^2$$

Figure 4.71 Ténacité de PELBD/ Cellulose (25 %)/ PDC/ PBHT.

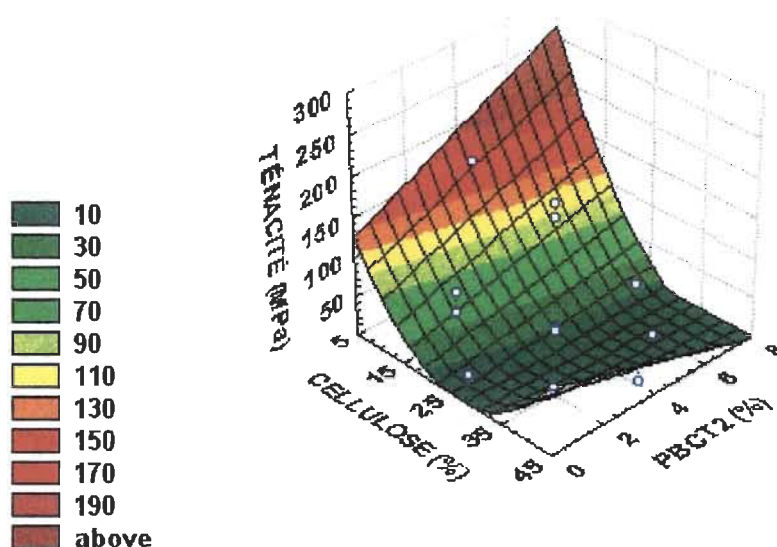
En se référant à la Figure 4.72, qui présente la surface de réponse des composites à base de PBCT1, on remarque que les valeurs de ténacité sont inférieures à celles obtenues avec les composites à base de PBL et PBHT.



$$T = 3,78 - 25,35 \cdot Cellulose + 24,43 \cdot Cellulose^2$$

Figure 4.72 Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC (0,04 %)/ PBCT1.

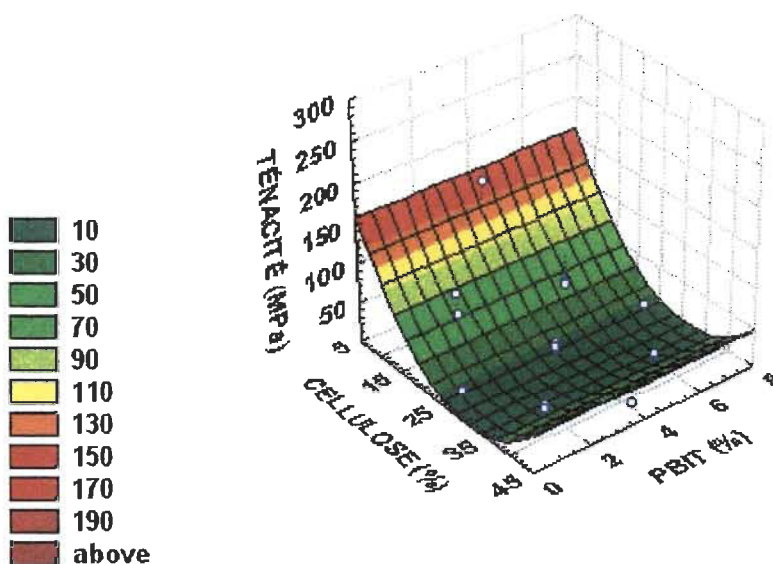
L'effet de l'interaction entre la cellulose et le PBCT2 peut être observé clairement par la différence entre la Figure 4.73 et la Figure 4.72. A des concentrations plus faibles de cellulose, l'augmentation de la concentration de PBCT2 apporte une augmentation de ténacité. Toutefois, à des concentrations plus élevées de cellulose, des concentrations plus faibles de PBCT2 sont conseillées pour obtenir une ténacité plus élevée.



$$T = 9,72 - 37,79 * \text{Cellulose} + 27,02 * \text{Cellulose}^2 - 14,11 * \text{Cellulose} * \text{PBCT2}$$

Figure 4.73 Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC (0,04 %)/ PBCT2

L'aspect de la surface de réponse de la ténacité du composite à base de PBIT est identique à celle du PBCT1. Dans un cas comme dans l'autre, seuls les effets de la cellulose ont été pris en considération. Les équations de la surface de réponse sont très semblables.



$$T = 5,40 - 27,97 * \text{Cellulose} + 24,13 * \text{Cellulose}^2$$

Figure 4.74 Ténacité de PELBD/ Cellulose/ PDC (0,04 %)/ PBIT.

4.1.4.4 Comparaison des composites par rapport à des courbes de référence

Dans un contexte de comparaison, les graphiques qui suivent montrent les courbes appartenant à des composites contenant différents polybutadiènes. Les performances des composites avec polybutadiène sont égales à celles des composites de référence (PELBD/C et PELBD/C/PDC) dans l'échelle utilisée sur la Figure 4.75.

Lorsqu'on compare la Figure 4.76 à la Figure 4.77, on note l'effet négatif du PDC sur les composites de PBL et de PBHT. À une concentration fixe de 0,04 % de PDC (Figure 4.76), l'effet négatif du PDC est neutralisé à une concentration égale ou supérieure à 4 % de polybutadiène.

Le PDC a une influence déterminante sur la ténacité des composites de PBL et PBHT comme illustré par la Figure 4.78.

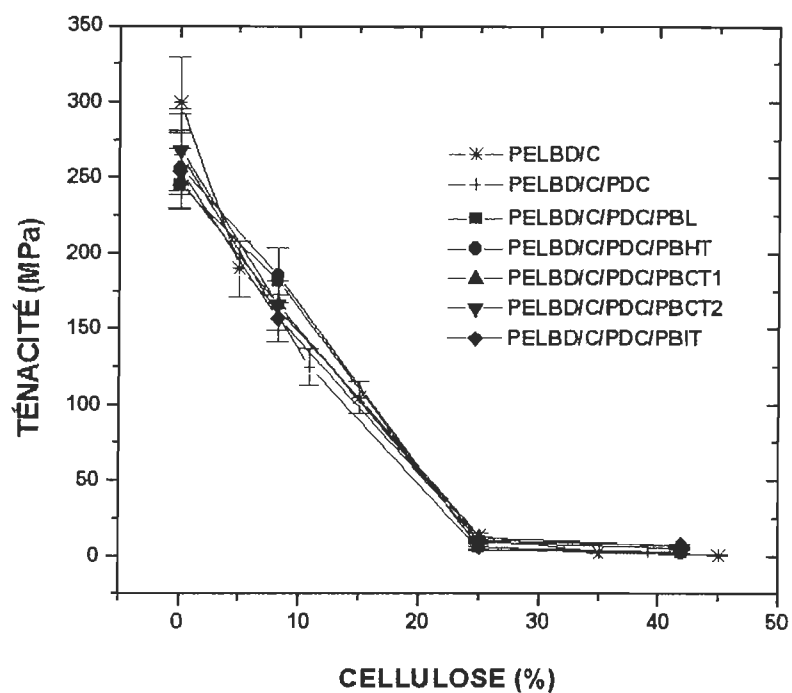


Figure 4.75 Ténacité des composites de PELBD / Cellulose / PDC (0,04 %)/ PB (4 %).

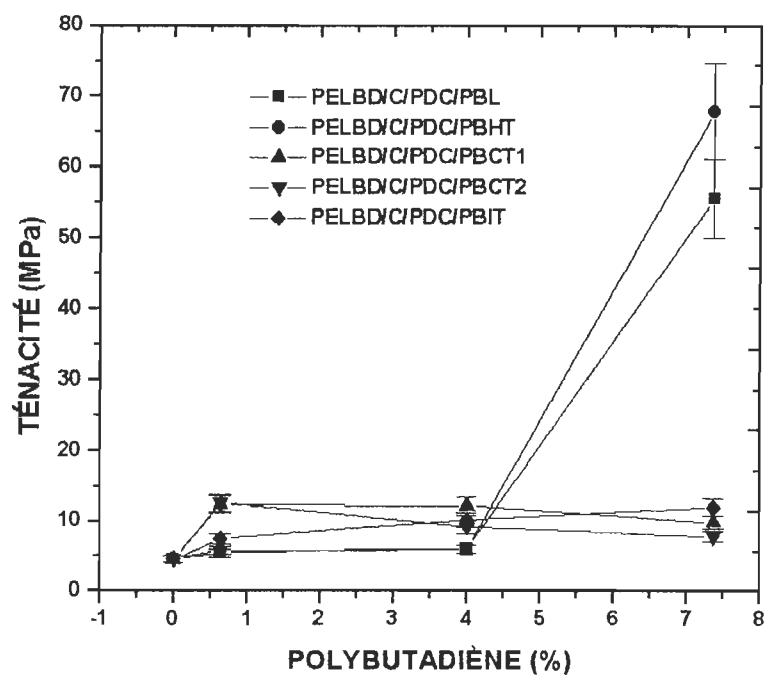


Figure 4.76 Ténacité des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC (0,04 %)/ PB.

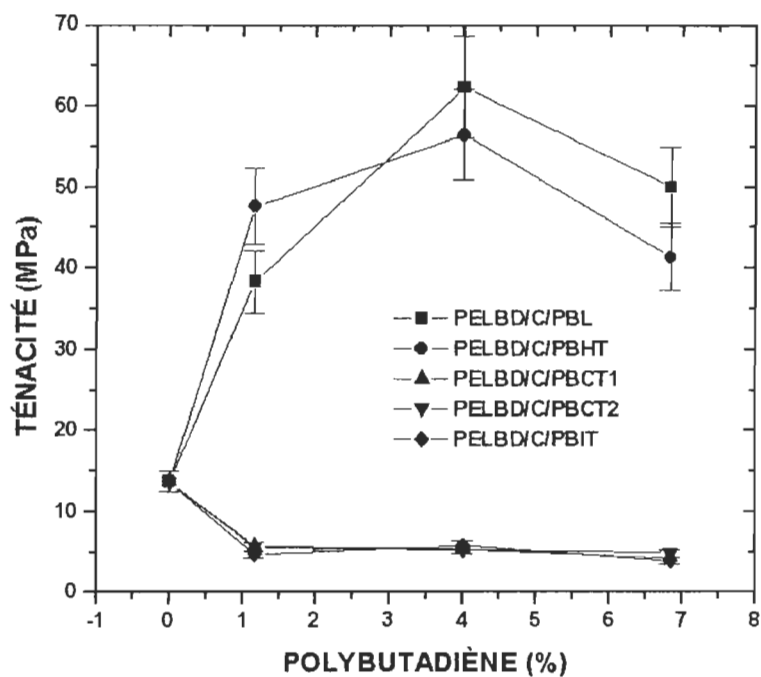


Figure 4.77 Ténacité des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PB.

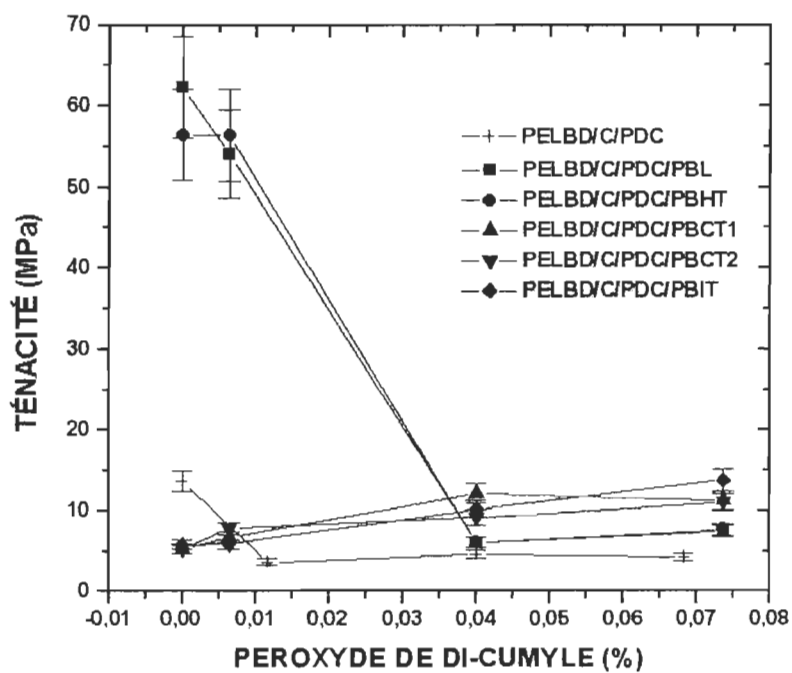


Figure 4.78 Ténacité des composites de PELBD / Cellulose (25 %) / PDC / PB (4 %).

Le Tableau 4.15 nous permet de comparer la valeur de ténacité soit à l'énergie au point de rupture, soit à l'énergie au seuil d'écoulement. On remarque que, pour les composites de PBL et de PBHT sans PDC, il y a un gain important de ténacité par rapport au composite de référence (PELBD/C). Étant donné que l'énergie au seuil d'écoulement est très basse par rapport à l'énergie au point de rupture, on attribue la ténacité à l'étrépage de l'éprouvette. Par contre, l'ajout de PDC appauvrit les résultats de ces composites. A l'inverse, le PDC améliore les résultats de ces composites du groupe β , dont les valeurs de ténacité sont supérieures à celles des composites du groupe α avec PDC (PELBD/C/PDC/PB), mais inférieures à celles des composites du groupe α sans PDC (PELBD/C/PBL et PELBD/C/PBHT). L'énergie au seuil d'écoulement correspond à environ 50 % de la valeur de l'énergie au point de rupture des 6 composites présentés sur le Tableau en caractère gras. Ces mêmes composites ont des valeurs de résistance au choc élevées par rapport aux autres composites. Ceci signifie que le gain de ténacité de ces composites est surtout dû à l'augmentation de la force d'adhésion entre les composants, et non à un gain d'allongement.

Tableau 4.15 Comparaison des énergies au point de rupture et au seuil d'écoulement par rapport à la ténacité des composites au point central.

	Ténacité (MPa)	Énergie au point de rupture (J)	Énergie au seuil d'écoulement (J)
PELBD/C	13,70	0,58	0,04 (7 %)
PELBD/C/PDC	4,64	0,18	0,09 (4 %)
PELBD/C/PBL	<u>62,36</u>	<u>2,23</u>	0,05 (2 %)
PELBD/C/PDC/PBL	6,04	0,21	0,11 (52 %)
PELBD /C/PBHT	<u>53,12</u>	<u>2,15</u>	0,08 (4 %)
PELBD /C/PDC/PBHT	6,04	0,25	0,06 (24 %)
PELBD /C/PBCT1	5,34	0,21	0,06 (29 %)
PELBD /C/PDC/PBCT1	12,16	0,47	0,27 (58 %)
PELBD /C/PBCT2	5,27	0,21	0,10 (48 %)
PELBD /C/PDC/PBCT2	9,18	0,35	0,20 (57 %)
PELBD /C/PBIT	5,79	0,21	0,12 (57 %)
PELBD /C/PDC/PBIT	10,19	0,40	0,25 (62 %)

4.1.5 Résumé des résultats

Le Tableau 4.16 met en évidence l'ensemble des propriétés en fonction de chacun des composants et permet une étude comparative. On peut ainsi diviser les composites en deux groupes en fonction des polybutadiènes. Le premier groupe, nommé α , est constitué par les composites de PBL et de PBHT. Le second groupe, nommé β , comprend les composites de PBCT1, PBCT2 et PBIT.

Les polybutadiènes sont capables d'augmenter la résistance au choc des composites du groupe α , mais seulement en l'absence de PDC. En présence de PDC, la contribution des PB sur la résistance des composites du groupe α n'est pas significative. Le groupe β , au contraire, obtient un gain de résistance en présence de PDC. De plus, le groupe α présente l'effet d'interaction entre la cellulose et le PBL, ou le PBHT. Pour le groupe β , cet effet synergique n'a pas la même importance.

Les polybutadiènes du groupe α exercent une forte influence négative sur le module de Young, tandis que ceux du groupe β n'ont presque pas d'influence.

La contrainte au seuil d'écoulement se détériore lorsqu'on ajoute les polybutadiènes du groupe α . Par contre, il n'y a pratiquement pas d'influence avec le PBCT1 et PBCT2 du groupe β . En ce qui concerne le PBIT, cette propriété est même améliorée.

Les comportements des groupes sont nettement différents par rapport à la ténacité. Les polybutadiènes du groupe α augmente la ténacité, alors que ceux du groupe β la diminue. Le PDC a une influence négative déterminante sur les composites du groupe α . Cependant, il a une influence positive sur le groupe β .

Tableau 4.16 Résumé des résultats des propriétés des composites PELBD/C/PDC/PB, selon le composant : A=Cellulose; B=PB; C=PDC.

	PBL			PBHT			PBCT1			PBCT2			PBIT		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
RC	↓	—	↓	↓	—	↓	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑
MY	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	—	↑	↑	—	↑	↑	—	↑
CSE	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	—	↑	↑	—	↑	↑	↑	↑
T	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑

RC=résistance au choc-traction

MY=module de Young

CSE=contrainte au seuil d'écoulement

T= ténacité

4.2 Microscopie des surfaces fracturées

Les différences entre les résultats de résistance au choc étant plus marquées entre les groupes α et β à des concentrations élevées de cellulose, on a choisi les composites à 42 % de cellulose pour observer la morphologie de surface fracturée.

Les composites du groupe α ont montré une plus facile à être fracturé que les composites du groupe β . Ce qui est bien démontré par leur micrographie générale, dans laquelle on trouve facilement des fibres exposées (groupe α : 4.79 et 4.81, groupe β : 4.83, 4.88 et 4.91). Quand on observe plus en profondeur, les fibres exposées des composites à base de PBCT1 (Figure 4.83), on note que la fibre est lamellée, et dans la Figure 4.85, on note une fibrillation causée par le frottement durant le détachement de la fibre de la matrice pendant la fracture. Le détail d'une fibre partiellement recouverte, du composite à base de PBCT2, nous révèle même des fissures, dans le sens longitudinal de

la fibre (Figure 4.90). Ce détail nous suggère qu'une partie de la résistance à la rupture a été offerte par la fibre elle-même. Ce qui signifie que la charge a été transmise de la matrice à la fibre, et indique par conséquent une réussite de l'adhésion entre la fibre et la matrice. Les micrographies générales du PBCT2 et du PBIT présentent les composites comme une masse homogène sans fibres exposées, (Figure 4.88 et Figure 4.91). Les fibres des composites à base de PBIT semblent être complètement couvertes par la matrice comme on peut le voir en détail dans la Figure 4.92.

4.2.1 PBL

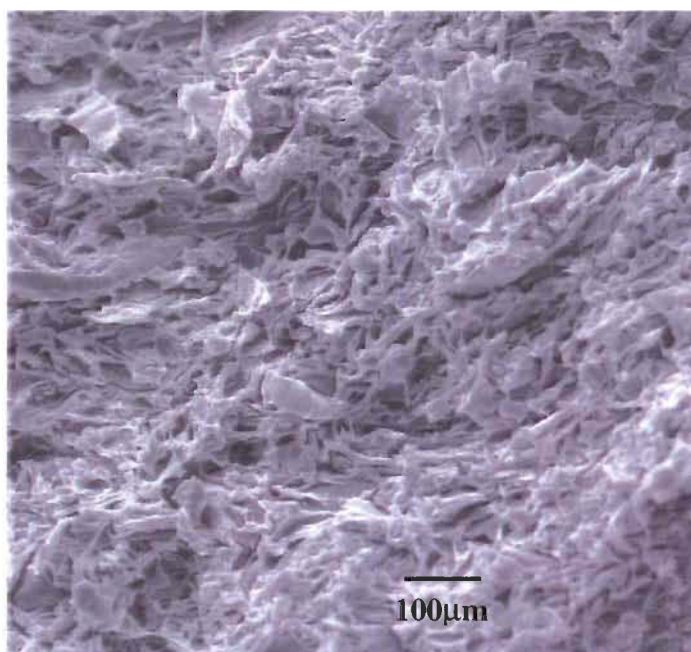


Figure 4.79 Micrographie 200x du composite de PELBD / 42 % Cellulose / 4 % PBL / 0,04 % PDC.

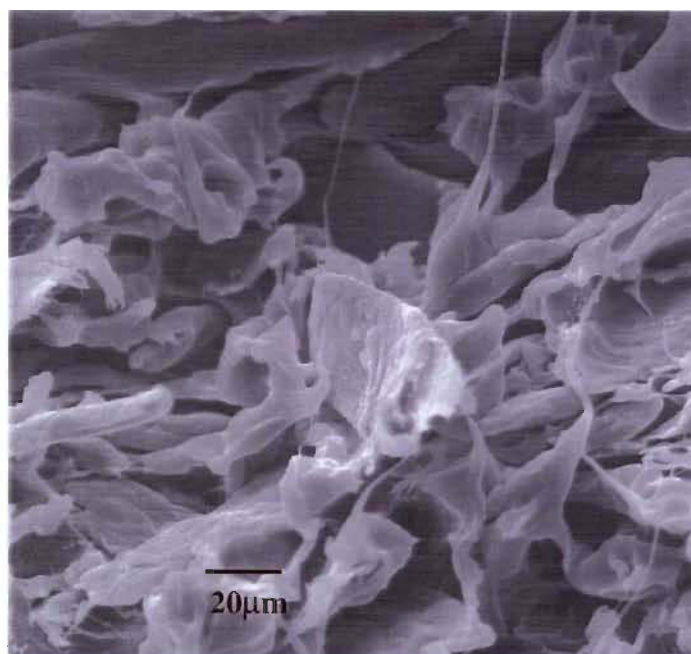


Figure 4.80 Micrographie 1000x du composite de PELBD/
42 %Cellulose/ 4 %PBL/ 0,04 %PDC.

4.2.2 PBHT

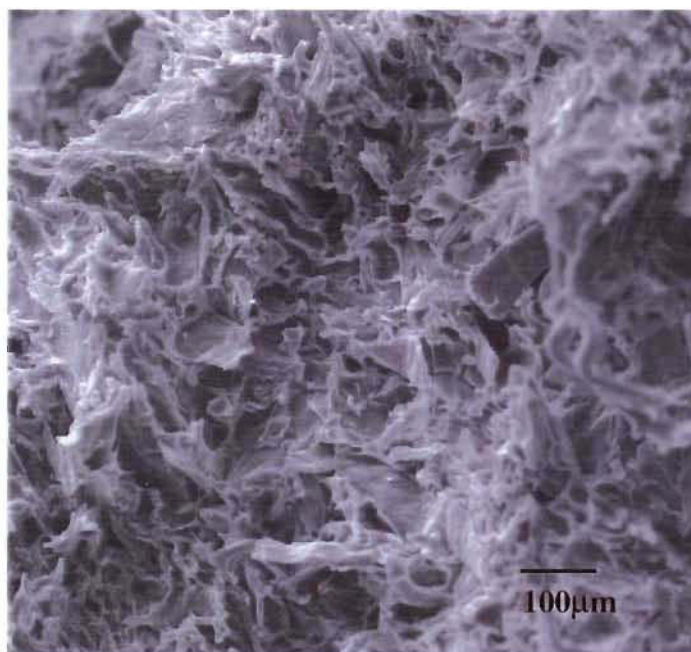


Figure 4.81 Micrographie 200x du composite de PELBD/
42 %Cellulose/ 4 %PBHT/ 0,04 %PDC.

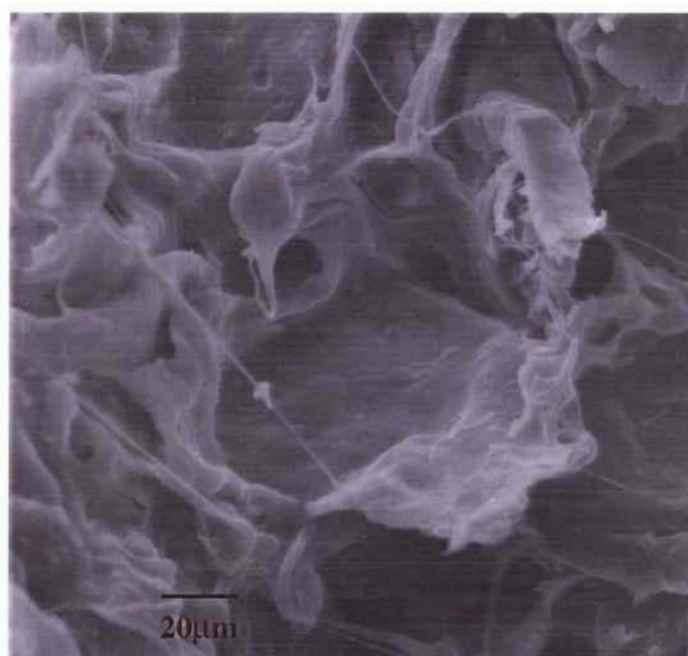


Figure 4.82 Micrographie 1000x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBHT/ 0,04 %PDC.

4.2.3 PBCT1

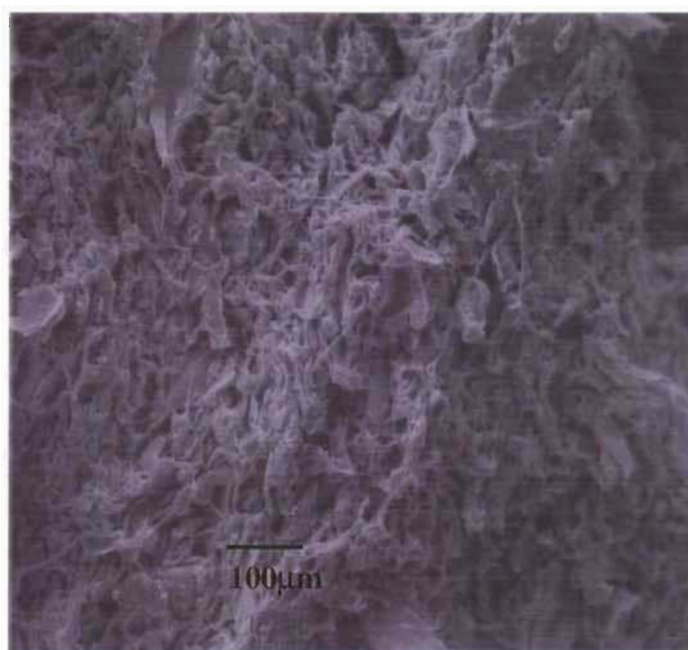


Figure 4.83 Micrographie 200x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBCT1/ 0,04 %PDC.

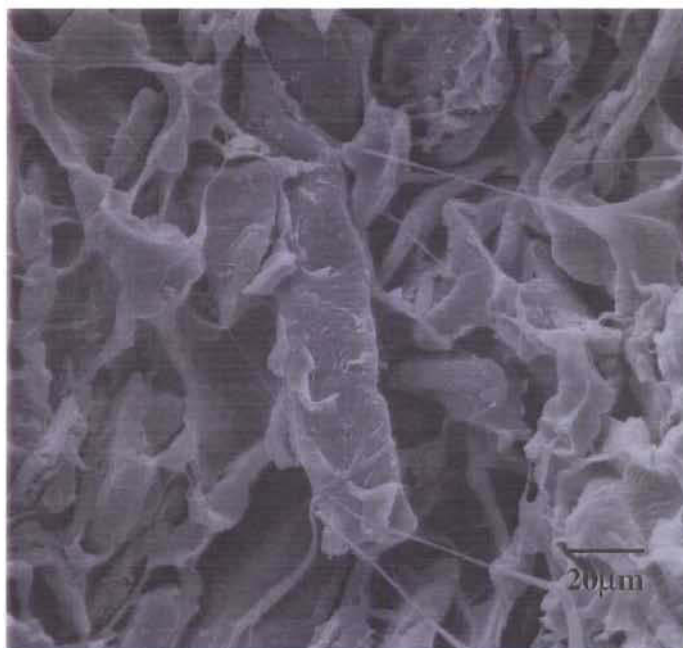


Figure 4.84 Micrographie 1000x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBCT1/ 0,04 %PDC.

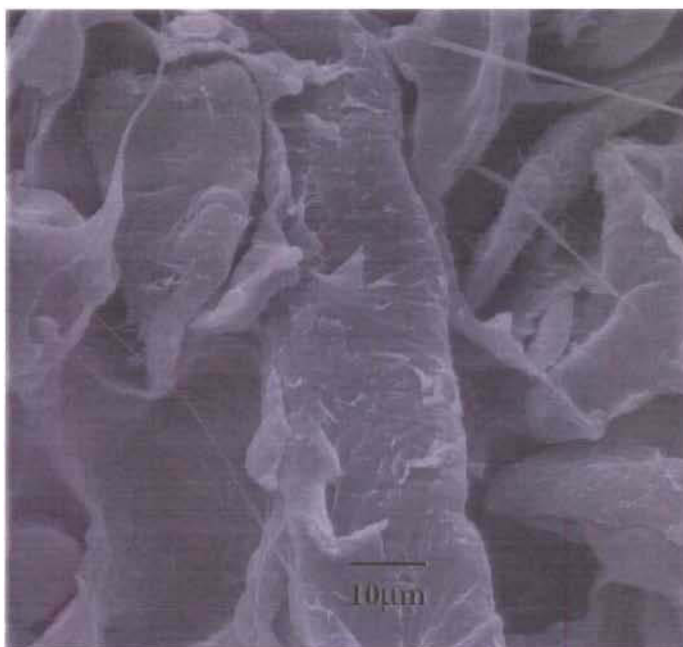


Figure 4.85 Micrographie 2000x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBCT1/ 0,04 %PDC, détail de la micrographie de la figure 4.84.

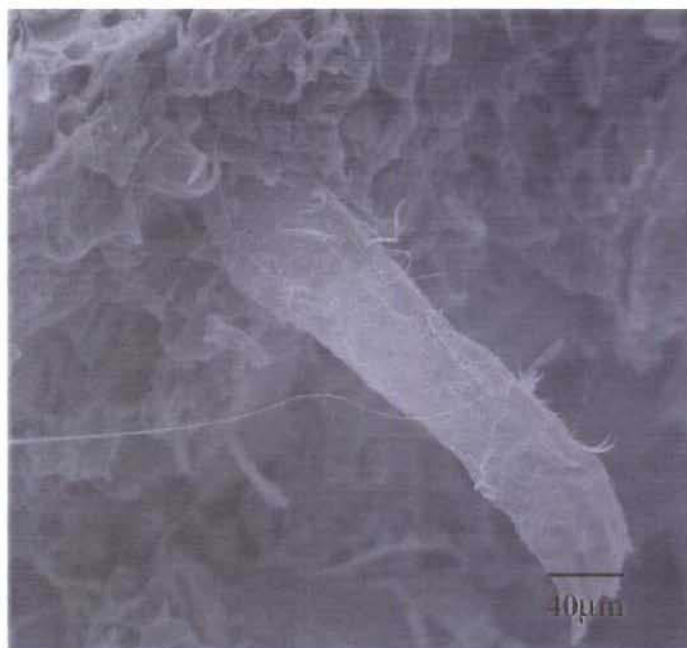


Figure 4.86 Micrographie 500x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBCT1/ 0,04 %PDC.

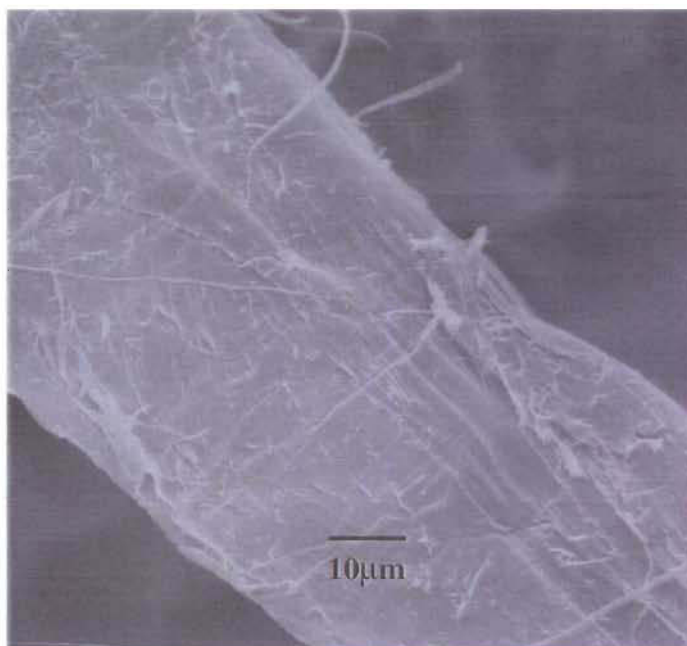


Figure 4.87 Micrographie 2000x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBCT1/ 0,04 %PDC, détail de la micrographie de la figure 4.86.

4.2.4 PBCT2

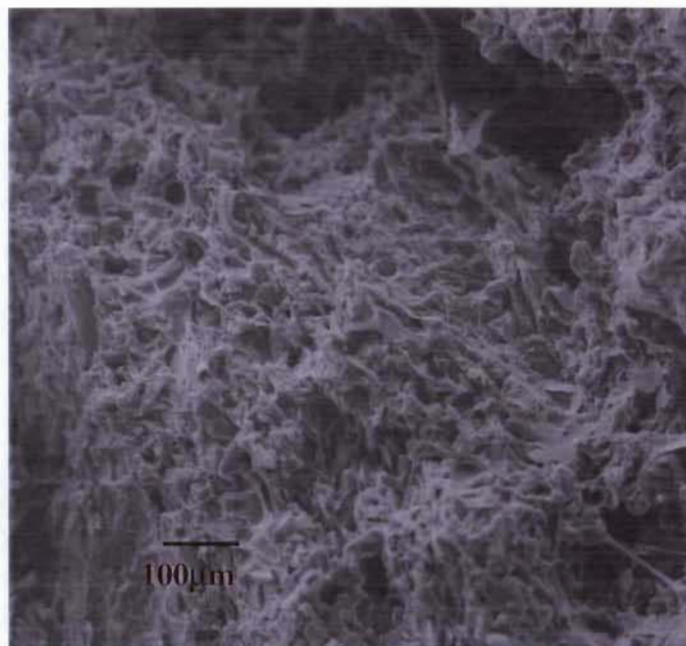


Figure 4.88 Micrographie 200x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBCT2/ 0,04 %PDC.

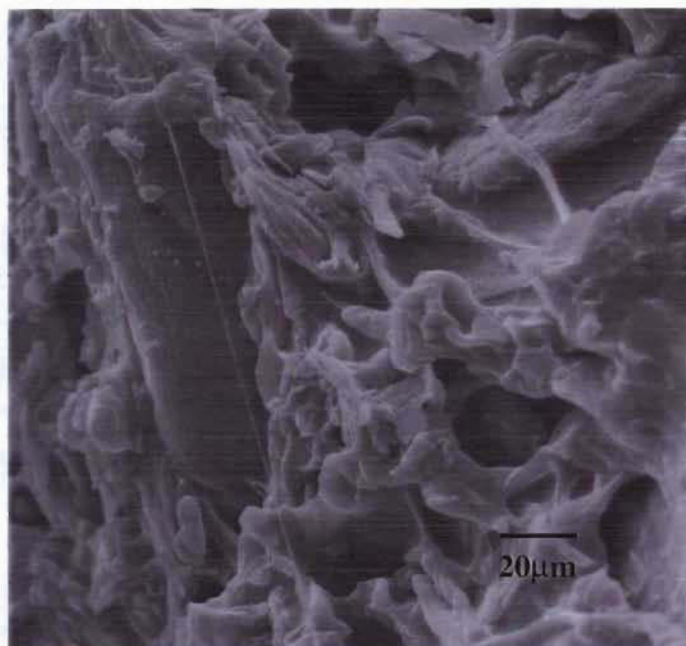


Figure 4.89 Micrographie 1000x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBCT2/ 0,04 %PDC.

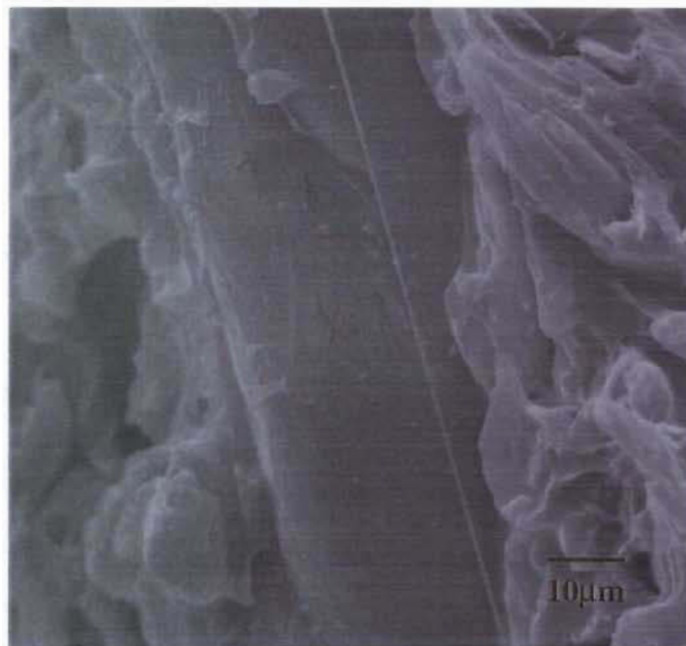


Figure 4.90 Micrographie 2000x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBCT2/ 0,04 %PDC, détail de micrographie de figure 4.89.

4.2.5 PBIT

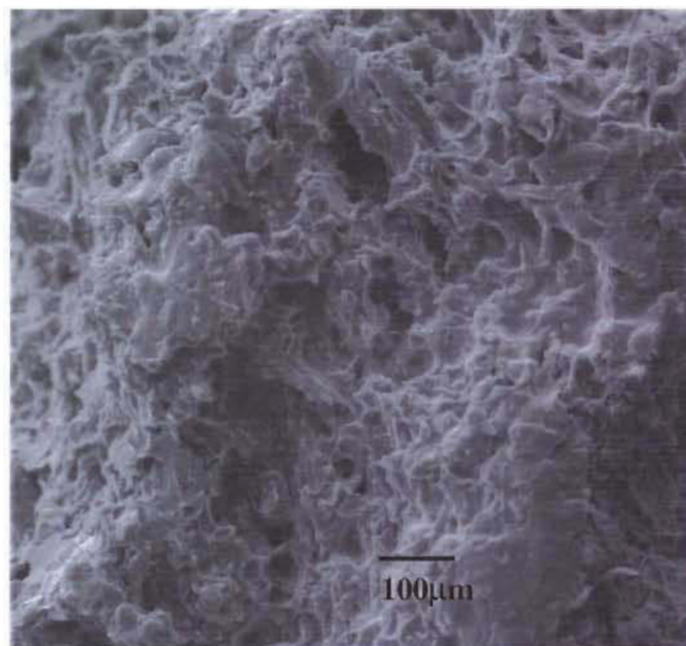


Figure 4.91 Micrographie 200x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBIT/ 0,04 %PDC.

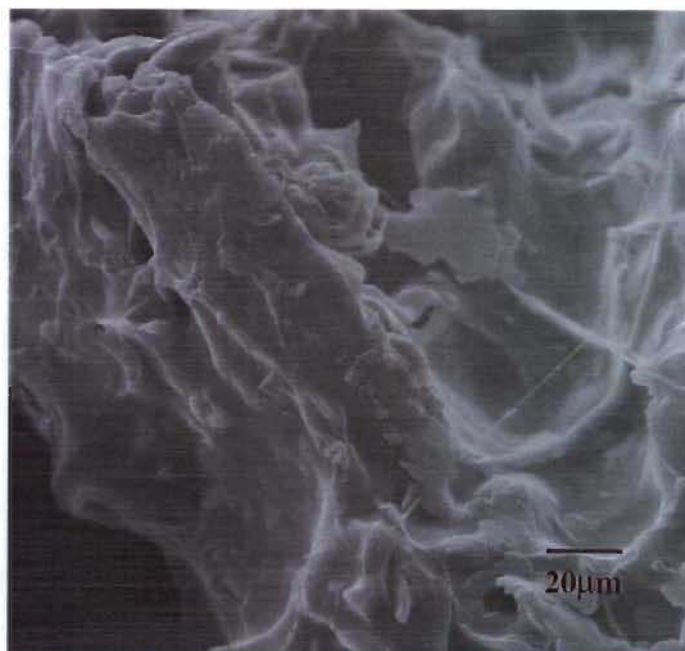


Figure 4.92 Micrographie 1000x du composite de PELBD/ 42 %Cellulose/ 4 %PBIT/ 0,04 %PDC.

4.3 Analyse de la réactivité des polybutadiènes

On a étudié la sensibilité des polybutadiènes à la chaleur en présence de PDC à l'aide de l'analyse thermique, dans les condition de mise en forme. Il faut remarquer que la simulation faite à l'aide du DSC se passe en atmosphère d'azote; il n'y a donc pas de réaction d'oxydation, comme dans le mélangeur à deux rouleaux, où les composants sont exposés à l'air.

4.3.1 Analyse thermique

Les résultats obtenus dans la Figure 4.93 montrent que les PBCTs réagissent fortement avec le peroxyde de di-cumyle, le PBCT1 un peu plus que le PBCT2. La différence entre les distributions des masses moléculaires (1,59 pour le PBCT1 et 2,05 pour le PBCT2) peut être un facteur déterminant pour la vitesse et l'extension de la réaction de réticulation selon Ajaz [41]. Le PBIT occupe le troisième rang parmi les polybutadiènes les plus réactifs; suivi par le PBL, et le PBHT, dont la différence n'est pas significative.

Les étapes de la réaction de réticulation du polybutadiène avec le PDC ont été montrées dans le deuxième chapitre.

Zajicek et Zahradnickova [99] ont classé les polybutadiènes liquides en trois niveaux de réactivité, selon leur groupement fonctionnel :

Faible : $-\text{OH}$, $=\text{CO}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$;

Moyen : $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{CH}_2$, $-\text{Br}$;

Élevé : $-\text{OOH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NCO}$, $-\text{Li}$, $-\text{NH}_2$.

Le PBIT se distingue par une chaleur de réaction sans PDC supérieure à la moyenne des autres polybutadiènes. Ce résultat est en accord avec la classification. Pytela et coll. [44] ont associé la viscosité élevée du PBIT à la connexion de deux, trois, ou plusieurs chaînes de polybutadiène. L'habilité des isocyanates à former des structures cycliques de dimères aussi bien que de trimères est bien connue [12, 100]. Il est possible que l'architecture des chaînes favorisent la réaction de réticulation du PBIT.

Le PBCT est beaucoup étudié en raison du problème de vieillissement pendant le stockage. Ce processus s'accompagne d'une disparition du groupement carboxyle et d'une augmentation de la viscosité avec le temps [101]. Les explications données par Bilgin et coll. [102] évoquent la possibilité de réaction de décarboxylation et/ou, moins probable, la formation d'anhydride par déshydratation pour expliquer la perte de COOH . Quant à l'augmentation de viscosité, elle résulte de la réaction de réticulation mettant en jeu la double liaison et/ou la réaction d'extension du groupement carboxyle du PBCT. Kishore et coll. [103] ont déterminé que seule la réaction de réticulation sur la double liaison est responsable de l'augmentation de la viscosité.

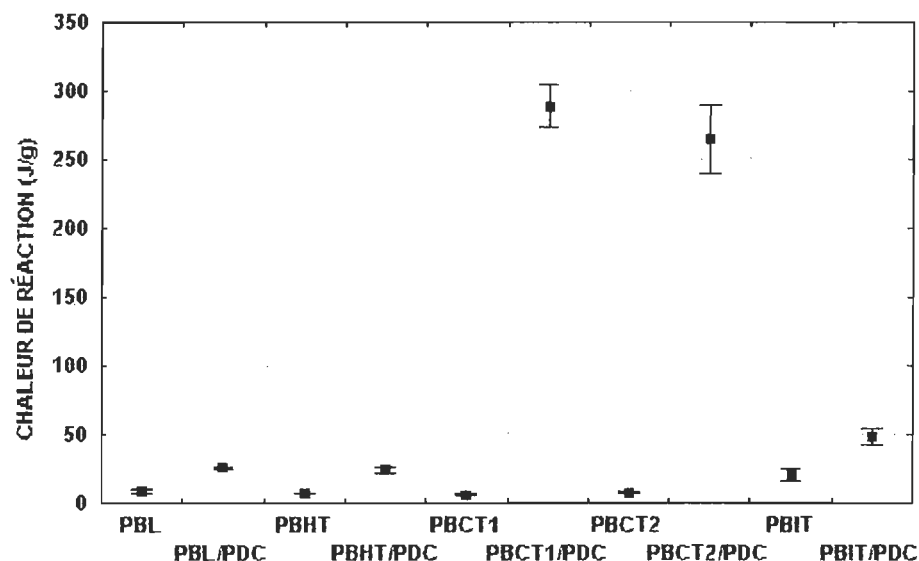


Figure 4.93 Chaleur de réaction exothermique dégagée au cours d'un balayage isotherme à 170 °C pendant 10 min.

La réticulation des PBCTs en présence de PDC peut être confirmée par le déplacement de leurs températures de transition vitreuse (T_g) de 81°C pour le PBCT1 et de 83°C pour le PBCT2, tel que montré dans le Tableau 4.17. Les autres polybutadiènes ont subi une légère augmentation de la T_g , variant de 2 à 4°C (entre les T_g), après réaction avec le PDC.

La différence entre les T_g s des polybutadiènes sans PDC, avant et après le balayage de 10min, soit entre T_{g1} et T_{g2} , ne se situe pas dans des limites raisonnables. On attribue cette anomalie à l'étalonnage à l'eau. Les résultats de T_{g2} ont été obtenus avec le même étalonnage, tandis que la T_{g1} a été obtenue 5 mois auparavant avec un autre étalonnage.

La littérature [104] fait référence à trois types différents de réseaux obtenus par la réticulation de polybutadiène liquide comportant le groupement hydrogénosilane terminal ($\text{PB}(\text{SiH})_2$). Le type (a) résulte de la réaction entre un agent de réticulation et un polybutadiène non téléchélique; le type (b) est obtenu par l'autoréticulation du ($\text{PB}(\text{SiH})_2$); le type (c) est le résultat des deux réactions simultanées. Selon Zajicek et coll. [99], le réseau de type (a) est obtenu par la vulcanisation de caoutchouc et par la

réticulation de polybutadiène liquide sans groupement terminal (polybutadiène liquide non téléchélique) ou avec groupement fonctionnel le long de la chaîne. Le type (c) est formé par les polymères téléchéliques ayant une fonctionnalité égale ou supérieure à 2. Dans ce cas il y a extension et réticulation des chaînes, qui apportent une large distribution de masse moléculaire entre les pontages.

Tableau 4.17 Température de transition vitreuse (T_g) des polybutadiènes avant un balayage de 10min à 170°C (T_{g1}) et après (T_{g2}).

	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)
PBL	-48,05	-51,32
PBL/PDC		-47,97
PBHT	-37,05	-38,73
PBHT/PDC		-35,27
PBCT1	-33,99	-34,51
PBCT1/PDC		46,83
PBCT2	-31,00	-34,08
PBCT2/PDC		49,19
PBIT	-45,83	-43,35
PBIT/PDC		-41,29

Les chaleurs de réaction indiquées sur la Figure 4.95 ont été obtenues après un balayage jusqu'à 250 °C à raison de 10 °C/min. On note que la réaction des PBCTs, observé par le dégagement de chaleur (Figure 4.93) amorcée par PDC, continue encore après 10 minutes de réaction à 170 °C, comme pour les autres polybutadiènes. Parmi les polymères purs, le PBIT est le seul à réagir pendant tout ce temps. On peut donc supposer qu'après le mélange à deux rouleaux, ces composites peuvent encore réagir pendant l'étape de moulage par compression des éprouvettes.

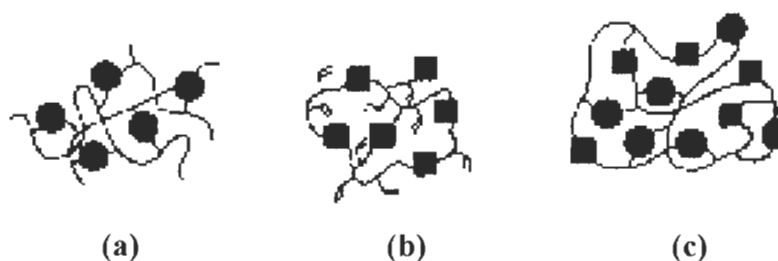


Figure 4.94 Types de réseaux : (■) réticulation en bout de la chaîne; (●) réticulation le long de la chaîne.

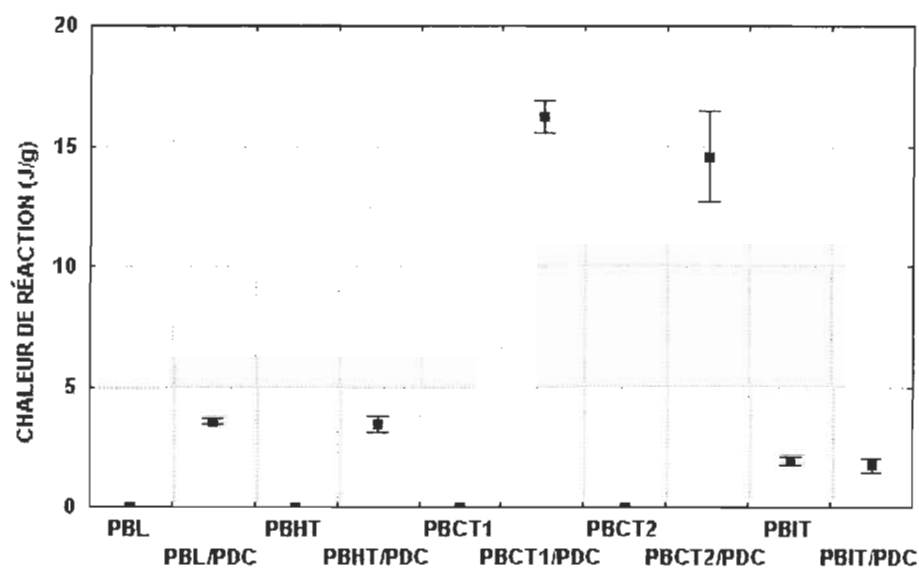


Figure 4.95 Chaleur de réaction exothermique dégagée après un balayage de 170 °C à 200 °C à raison de 10 °C/min.

En effectuant un chauffage de 250 à 450 °C à raison de 10 °C/min, on a pu déterminer la chaleur de réticulation thermique à environ 350 °C (Figure 4.96). Les PBCTs avec PDC sont ceux dont la chaleur de réaction de réticulation est la plus basse, suivis par les PBCTs sans PDC. Ce qui signifie qu'une bonne partie des doubles liaisons avait déjà subi une réticulation pendant les deux premiers balayages.

Les rapports complémentaires qui existent entre les chaleurs indiquées dans les figures 4.93, 4.95 et 4.96 sont mis en évidence dans la Figure 4.97. Les pourcentages de chaleur

dégagée par le PBCT1 et le PBCT2 en présence de PDC pendant le premier balayage sont respectivement de 31 % et 28 %.

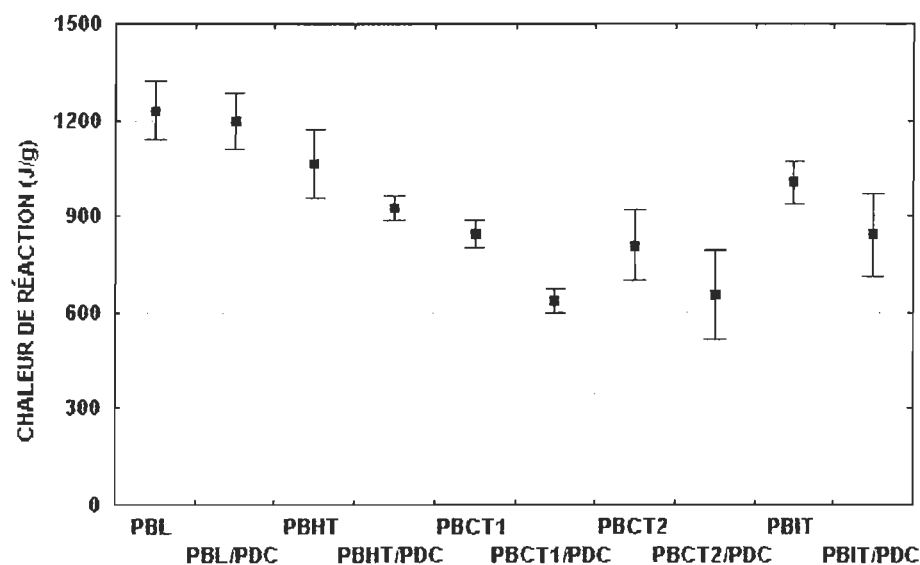


Figure 4.96 Chaleur de réaction de réticulation thermique (exothermique) après un balayage de 250 °C à 450 °C à raison de 10 °C/min.

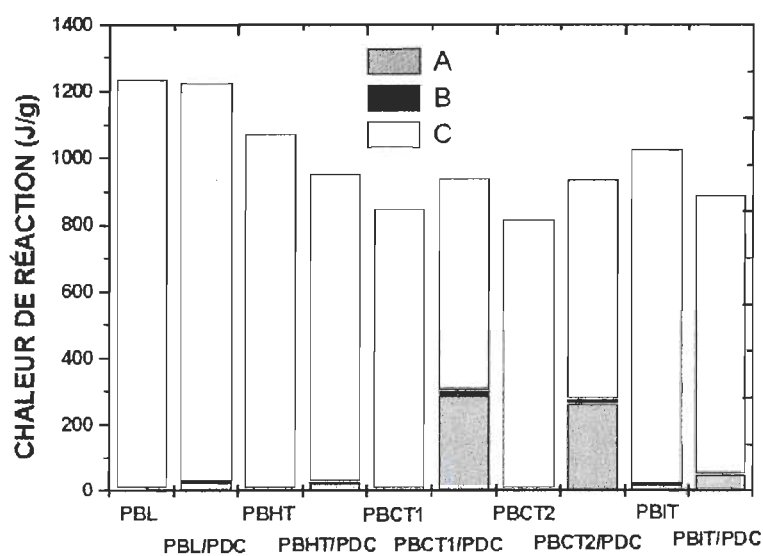


Figure 4.97 Ensemble des données relatives aux chaleurs de réaction présentées sur les Figures 4.93 (A), 4.95 (B), et 4.96 (C).

4.3.2 Analyse spectroscopique

Pour s'assurer de la transformation subie par les polybutadiènes en présence de PDC, on a fait une spectroscopie infrarouge des échantillons préparés spécialement pour cette analyse. On a traité les polybutadiènes purs et les mélanges avec PDC dans une étuve à 170°C sous vide pendant 10min. Les résultats de l'analyse sont illustrés au Tableau 4.18. Pour ce qui est du PBIT, l'analyse n'a pas été possible du fait d'un durcissement des échantillons causé par l'humidité. Le PBIT réagit avec l'eau en formant du polyuréthane [100].

En analysant le spectre d'infrarouge, on n'a pas détecté la formation d'anhydride dans les échantillons de PBCT. Ce qui élimine l'hypothèse de déshydratation.

La réactivité du PBL et du PBHT avec le PDC est faible, et comparable au traitement sans PDC. Gancarz et Laskawski [105, 106] ont étudié le mécanisme et la cinétique de réticulation du PBL à l'aide du peroxyde de di-cumyle. Ils ont conclu que le mécanisme de réaction pour le 1,2-polybutadiène de faible masse moléculaire est le même que pour le 1,2-polybutadiène de masse moléculaire élevée et de même structure. Le mécanisme fondamental de réticulation ne change pas, mais seulement ses paramètres cinétiques. Dans cette étude, la réactivité du groupement 1,2-vinyle est supérieure à celle du 1,4-trans. Wallgren et coll. [53] ont mesuré l'efficacité du pontage du PDC dans le mélange PEBD/PDC/PBL par rapport à la quantité de groupements 1,2-vinyle. D'après les auteurs, il y a eu une augmentation d'efficacité et de l'énergie de réticulation en augmentant ce groupement dans le système.

En comparant les données en caractères gras, on peut confirmer la forte réticulation du PBCT1 et du PBCT2 en présence de PDC. Dans cette analyse, on note encore que le groupement le plus réactif a été le 1,2-vinyle, suivi par le 1,4-trans.

Tableau 4.18 Pourcentages des groupements 1,4-trans; 1,2-vinyle et 1,4-cis.

Traitement	1,4-Trans (%) / 1,2-Vinyle (%) / 1,4-Cis (%)				
Aucune	PBL	PBHT	PBCT1	PBCT2	PBIT
	28/58/13 (5,7/6,3/4,2)	27/60/13 (5,7/7,8/2,1)	28/59/13 (2,8/7,1/4,2)	28/58/14 (4,2/6,4/2,1)	29/65/6 (1,4/0,7/0,7)
10min 170°C	PBL	PBHT	PBCT1	PBCT2	PBIT
	30/51/19 (4,2/0,7/4,9)	26/58/16 (1,4/3,5/2,1)	30/54/16 (0/2,1/2,1)	30/49/21 (1,4/2,1/0,7)	
10min 170°C	PBL/PDC	PBHT/PDC	PBCT1/PDC	PBCT2/PDC	PBIT/PDC
	30/52/18 (4,2/0/4,2)	27/61/12 (0/3,5/3,5)	10/15/75 (3,5/0,7/3,5)	11/14/75 (3,5/5,7/2,1)	

4.3.3 Résumé des résultats

Les comportements thermiques du PBL et du PBHT sont très semblables. Le balayage isotherme à 170 °C pendant 10 min. en atmosphère de nitrogène n'est pas capable d'induire la réticulation de ces polybutadiènes. En présence de PDC, ils ont démontré une faible réaction de pontage en produisant une légère augmentation de la Tg .

Parmi les polybutadiènes, les PBCTs sont les plus réactifs avec le PDC. La réaction de réticulation de la double liaison se produit de préférence avec le groupe 1,2-vinyle suivi par l'isomère 1,4-trans. La gélification des PBCTs induit un déplacement de la Tg du PBCT1 de -34,51 à 46,83 °C et du PBCT2 de -34,08 à 49,19 °C.

Le PBIT possède une réactivité au-dessus de la moyenne des polybutadiènes en l'absence de PDC. En présence de PDC, la réactivité est plus importante, mais encore très faible par rapport aux PBCTs. Par conséquent il y a eu une légère augmentation de la Tg.

4.4 Analyse des mélanges et composites de PBL et PBCT1

Parmi les composites étudiés, le groupe formé par PBHT et PBL se distingue de celui du PBCT1, du PBCT2 et du PBIT par les propriétés mécaniques, la morphologie et la

réactivité des polybutadiènes en présence de peroxyde de di-cumyle. On suppose que les mécanismes de ténacité sont également distincts. On a décidé de prendre un polybutadiène de chaque groupe pour poursuivre l'étude.

Les résultats des composites du groupe α , composé par le PBL et le PBHT, sont très semblables. Cependant, le PBL était depuis le début une référence par rapport aux autres polybutadiènes, puisqu'il est dépourvu de groupement réactif terminal. On l'a donc conservé, notre but était de le comparer à un polybutadiène dont la réactivité a entraîné d'un changement de comportement important. Étant donné que le PBCT1 et le PBCT2 sont les plus réactifs avec le PDC, il a fallu choisir l'un des deux. Malgré la différence de fonctionnalité entre le PBCT1 ($f = 1,9$) et le PBCT2 ($f = 2,7$), on n'a pas constaté de différences importantes entre les propriétés mécaniques des composites. Ainsi, on a choisi le PBCT1, parce que sa viscosité et sa distribution de masse moléculaire sont comparables aux PBL. On a éliminé le PBHT en raison de la difficulté de travailler avec un produit qui modifie ses caractéristiques en fonction de l'humidité; ce qui rend difficile la manipulation et le stockage de ce produit à long terme. On a décidé de faire une étude comparative des composites à base de PBL et PBCT1 en utilisant d'autres techniques.

On a concentré le travail sur une composition fixe : le point central du design expérimental PELBD/C(25 %)/PDC(0,04 %)/PB(4 %). Ce choix était basé sur la concentration de la cellulose, puisque elle était de loin, le facteur le plus important dans toutes les propriétés mécaniques. La concentration de 25 % de cellulose représente un point d'inflexion des propriétés mécaniques (Figure 1.2), auquel on observe l'influence des agrégats de cellulose, qui causent une perte importante de ténacité et de résistance au choc, à la limite de la fragilité. La résistance au choc est la propriété par laquelle le composite de PELBD/C/PDC/PBCT1 se fait remarquer. Parmi les compositions à 25 % de cellulose, celle qui contient 4 % de polybutadiène et 0,04 % de PDC présente la résistance au choc la plus élevée (Figure 4.16). Pour les composites à base de PBL, le PELBD/C/PBL se révèle être le composite le plus performant par rapport à la résistance au choc ainsi que la ténacité (Figure 4.17 et Figure 4.77). À la concentration de 25 % de cellulose, le meilleur résultat de la ténacité est obtenu à 4 % de PBL.

Tout d'abord, nous avons comparé le comportement mécanique des mélanges avec les composites à des concentrations choisies à partir des données de résistance au choc et des courbes de contrainte-déformation. Par la suite, les mélanges et les composites de PBL et PBCT1 seront examinés plus en détail à l'aide des analyses rhéologiques, thermique, et mécanique dynamique ainsi que morphologie de la surface et de la section transversal.

4.4.1 Résistance au choc

La Figure 4.98 résume les résultats de résistance au choc des 6 composites qui ont été examinés plus en détail par des analyses rhéologiques et thermiques. On n'a pas réalisé l'essai de résistance au choc des mélanges, car ils ne brisent pas lorsqu'ils sont soumis à cet essai.

On note que le PELBD/C/PDC/PBCT1 est le plus performant par rapport à la résistance au choc suivi par le PELBD/C/PBL. Le PELBD/C/PBL/PDC et le PELBD/C/PBCT1 ont de résistances comparables.

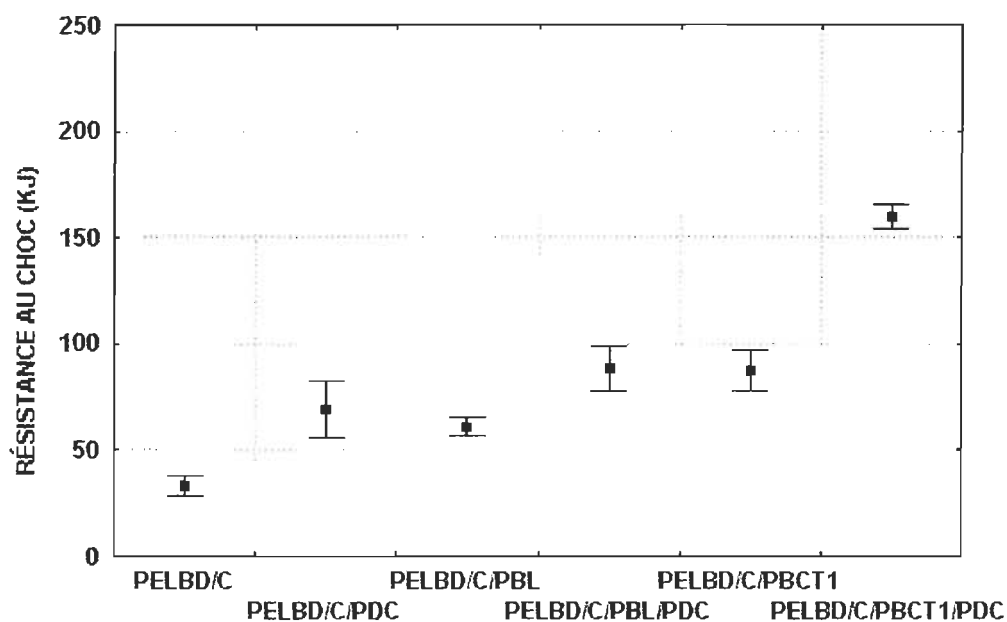


Figure 4.98 Résistance au choc des composites à base de cellulose (25 %) avec ou sans PDC (0,04 %).

4.4.2 Courbes de contrainte-déformation

On a superposé les courbes de contrainte-déformation des mélanges sur la Figure 4.99. On note une diminution de l'élongation à la rupture des mélanges de PELBD/PDC, de PELBD/PBCT1 et de PELBD/PBCT1/PDC par rapport au PELBD pur. Le mélange PELBD/PBL/PDC est moins affecté, et celui contenant seulement PBL n'est pas affecté. En ce qui concerne la déformation au seuil d'écoulement, on constate la situation inverse (Tableau 4.19). Autrement dit, les mélanges les plus performants par rapport à la rupture deviennent les moins performants quant au seuil d'écoulement. Il n'y a pas de différence très significative entre les contraintes au seuil d'écoulement des mélanges. Le module de Young diminue davantage que l'erreur de la mesure avec l'ajout de PDC et des polybutadiènes. La déformation est la seule propriété qui permet de faire une distinction par rapport aux mélanges.

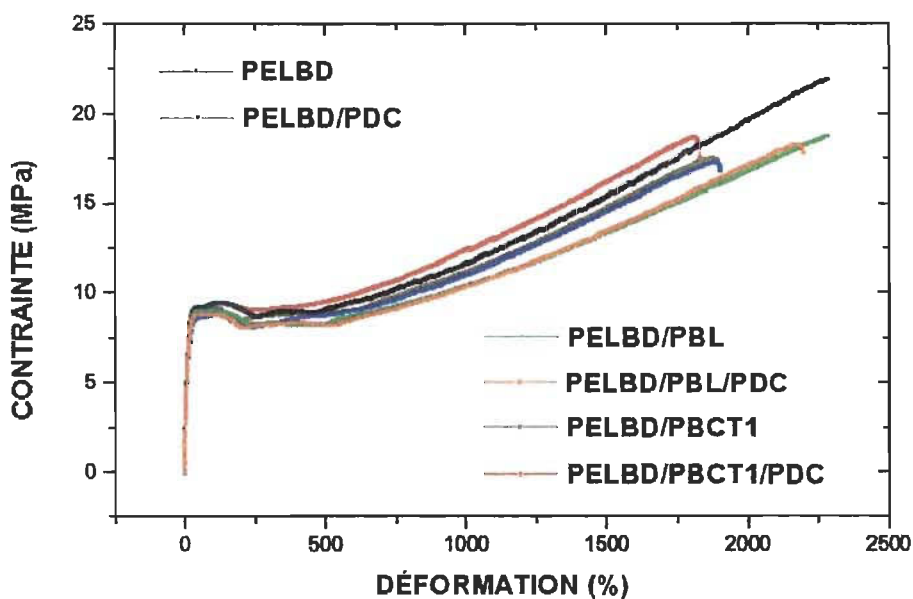


Figure 4.99 Courbes de contrainte-déformation du PELBD pur et des mélanges de PBL et PBCT1 avec et sans PDC.

Tableau 4.19 Résultats moyens des propriétés mécaniques des mélanges de PBL et PBCT1

	Module de Young (MPa)	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Déformation au seuil d'écoulement (%)	Déformation à la rupture (%)
PELBD	95 (± 8)	8,7 ($\pm 0,1$)	49 (± 1)	2320 (± 0)
PELBD/PDC	89 (± 4)	8,7 ($\pm 0,1$)	115 (± 5)	2154 (± 132)
PELBD/PBL	83 (± 5)	8,9 ($\pm 0,1$)	47 (± 3)	2318 (± 0)
PELBD/PDC/PBL	78 (± 7)	8,7 ($\pm 0,05$)	51 (± 4)	2150 (± 182)
PELBD/PBCT1	83 (± 6)	9,0 ($\pm 0,1$)	121 (± 5)	1946 (± 139)
PELBD/PDC/PBCT1	72 (± 5)	9,3 ($\pm 0,1$)	133 (± 6)	1926 (± 123)

On compare les courbes de contrainte-déformation des composites sur la Figure 4.100. La présence de cellulose accentue les différences observées entre les mélanges en fonction du polybutadiène utilisé. Le PDC a un effet plus marqué sur la diminution de la déformation à la rupture, mais par contre, il augmente la contrainte au seuil d'écoulement des composites.

On voit clairement que la perte d'élongation causée par la cellulose est compensée par l'addition de PBL au composite (Figure 4.100). L'augmentation de la déformation est accompagnée d'une perte de contrainte au seuil (Tableau 4.20). Cependant, le PDC annule cet effet et le détériore par rapport à la référence. Le PBCT1, avec ou sans PDC, a une performance inférieure à la référence. D'autre part, le composite PELBD/C/PDC/PBCT1 démontre un gain important de contrainte et de déformation au seuil d'écoulement par rapport à la référence. Ceci est encore plus important si le PDC est présent dans le composite.

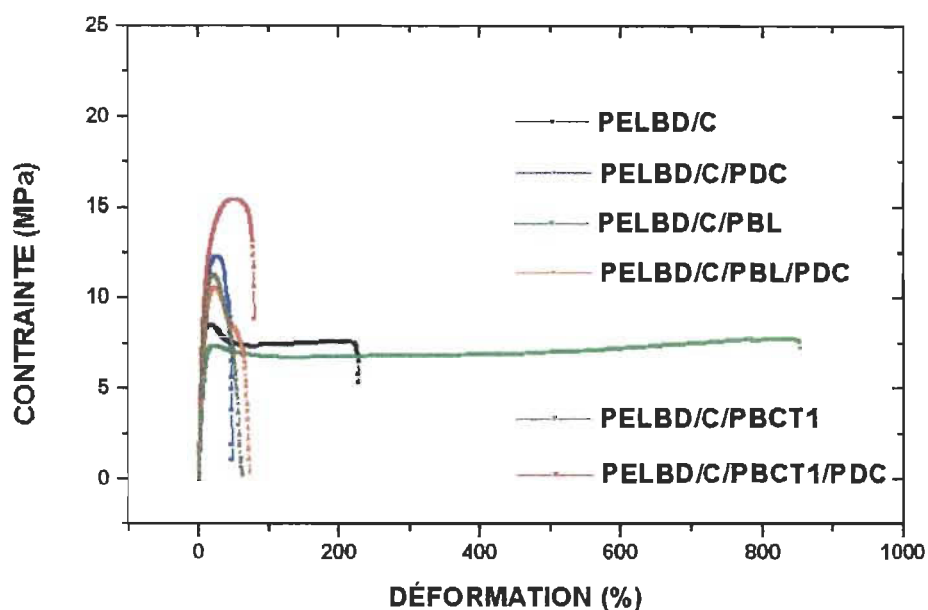


Figure 4.100 Courbes de contrainte-déformation du PELBD pur et des mélanges de PBL et PBCT1 avec et sans PDC.

Tableau 4.20 Résultats moyens des propriétés mécaniques des mélanges de PBL et PBCT1.

	Module de Young (MPa)	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Déformation au seuil d'écoulement (%)	Déformation à la rupture (%)
PELBD/C	157 (± 10)	8,7 ($\pm 0,1$)	16 (± 2)	209 (± 30)
PELBD/C/PDC	193 (± 3)	12,4 ($\pm 1,9$)	24 ($\pm 0,3$)	50 (± 3)
PELBD/C/PBL	113 (± 4)	7,3 ($\pm 0,3$)	25 (± 2)	884 (± 49)
PELBD/C/PDC/PBL	140 (± 12)	11,6 ($\pm 1,7$)	24 (± 6)	71 (± 10)
PELBD/C/PBCT1	142 (± 10)	11,4 ($\pm 0,3$)	21 ($\pm 0,6$)	68 (± 7)
PELBD/C/PDC/PBCT1	182 (± 1)	15,8 ($\pm 0,1$)	54 (± 3)	88 (± 4)

4.4.3 Rhéomètre de Couple

L'analyse thermique nous a fourni des informations importantes sur la réactivité des polybutadiènes avec le PDC. Le premier groupe α , incluant le PBL et le PBHT, réagit

faiblement avec le PDC, tandis que le groupe β réagit intensément, surtout pour les polybutadiènes avec groupement carboxyle. Dans ce contexte de comparaison, on a choisi le PBL et le PBCT1 pour poursuivre l'étude de simulation des réactions chimiques subies par les composants pendant la mise en forme, en utilisant le rhéomètre de couple.

4.4.3.1 Effet de la cellulose et du PDC sur le PELBD

D'après la Figure 4.101, les valeurs de couple du PELBD et du mélange PELBD/PDC décroissent graduellement après la chute initiale du pic jusqu'à la stabilisation. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Sapieha et coll. [107] pour des concentrations de PDC inférieur à 0,05 %.

Cependant, la cellulose entraîne un changement de l'aspect de ces courbes. On constate que l'ajout de cellulose au PELBD diminue le couple au pic de charge, pendant la fusion du PELBD. L'apparition d'un autre pic dans la courbe confirme la participation de la cellulose. De plus, il y a une augmentation du couple après le point de stabilisation. Il est possible que ce pic soit lié à la friction entre la cellulose et le polyéthylène fondu, qui peut augmenter le couple. Dans une expérience réalisée par Glasser et coll. [108], il a été observé une augmentation du couple pendant le mélange d'ester de cellulose et de cellulose. Hon [109] a également constaté l'augmentation du couple en fonction de la concentration en fibres de journal dans la matrice de polystyrène.

L'ajout de PDC à ce système a abouti à un deuxième pic à 3 min, et donc à un gain encore plus important du couple total. Toutefois, l'essai a été interrompu avant le temps prévu de 10min. en raison d'une élévation excessive de température. Ceci indique une réaction importante entre la cellulose et le PELBD en présence de PDC [110].

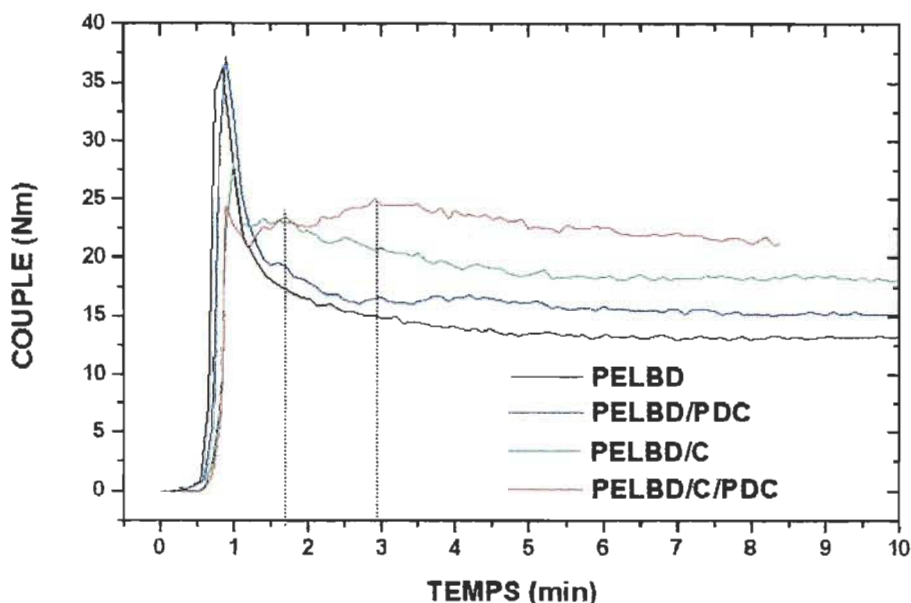


Figure 4.101 Courbes de couple versus temps de PELBD pur, de mélange de PELBD/PDC et de leur composite à base de cellulose.

4.4.3.2 Effet des polybutadiènes dans un mélange

Les courbes des mélanges de PELBD/PBL et de PELBD/PBL/PDC présentent un pic autour de 1,3 min., précisément au point de stabilisation du PELBD. On ne croit pas que ce pic soit le point de charge du composite, notamment parce qu'il est précédé par un épaulement. Il est possible que le PBL recouvrant la surface du polyéthylène joue un rôle d'agent d'alimentation, en diminuant le couple au point de charge. On constate sur la courbe du PELBD/PBL/PDC un très petit pic autour de 1,6 min., qui est également observé sur la courbe du PELBD/PDC. En outre, après la stabilisation du couple, les courbes de PELBD/PBL et de PELBD/PBL/PDC rejoignent celles du PELBD et du PELBD/C/PDC, ce qui indique qu'il n'y a pas de différence de viscosité entre les deux mélanges à la fin de l'essai. La différence entre les couples totaux (CT du PELBD/PBL=1385 Nm et le CT du PELBD/PBL/PDC=1392 Nm) est également moindre. Ces résultats sont en accord avec l'analyse thermique du PBL avec PDC qui indique seulement une faible réactivité entre les PELBD et PBL en présence de PDC.

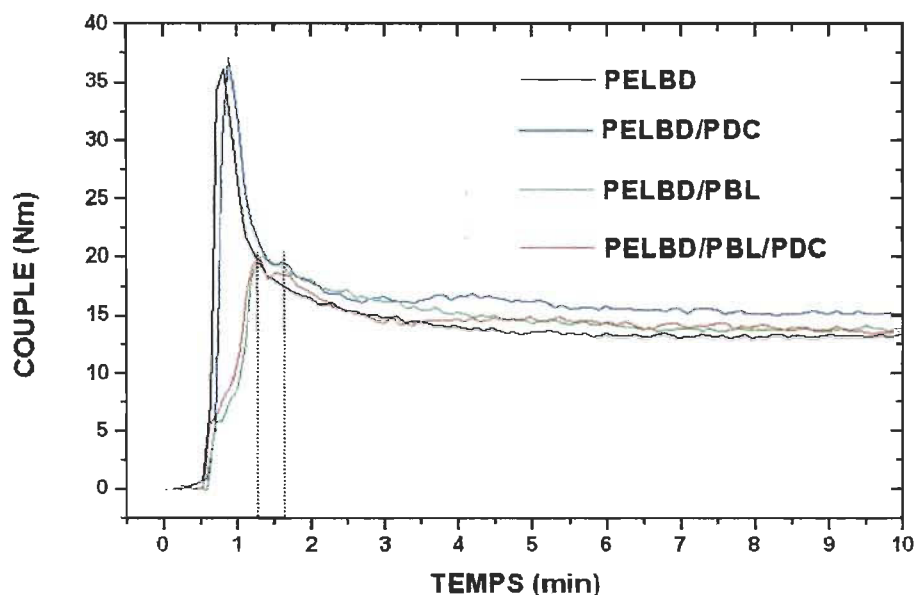


Figure 4.102 Courbes de couple versus temps du PELBD pur, du mélange de PELBD/PDC et de leur mélange avec PBL.

Les couples au point de charge des mélanges de PBCT1, tout comme ceux du PBL, sont plus bas que ceux du PELBD. Toutefois, les mélanges de PBCT1 ont un pic à 1,5 min., après le point de stabilisation des mélanges de PBL. Après le processus de fusion, le PBCT1 entraîne également une diminution de la viscosité des mélanges. Le troisième pic à 2,3 min. rejoint la courbe du PELBD au moment où leur couple devient constant. Ce qui signifie que le couple des mélanges fondus a atteint une stabilisation.

La viscosité du PBL est de 7 Pa.s., tandis que celle du PBCT1 est de 54 Pa.s. Si les différences entre les mélanges de PBL et de PBCT1 étaient dues aux différences de viscosité des polybutadiènes, les couples des mélanges de PBCT1 seraient plus élevés, mais ceci n'est pas le cas. Une autre possibilité pourrait être la formation de morphologies distinctes en rapport avec la formation de domaines de polybutadiène. Yang et coll. [111] ont démontré l'existence de différentes morphologies pendant le mélange de PELBD/PS dans le mélangeur interne Haake. Les changements de morphologie les plus importants se produisent jusqu'au point de stabilisation.

Le quatrième pic est le plus important. Il est sûrement relié à l'effet du PDC sur le mélange PELBD/PBCT1. Ceci confirme la réactivité supérieure du PBCT1 par rapport au PBL.

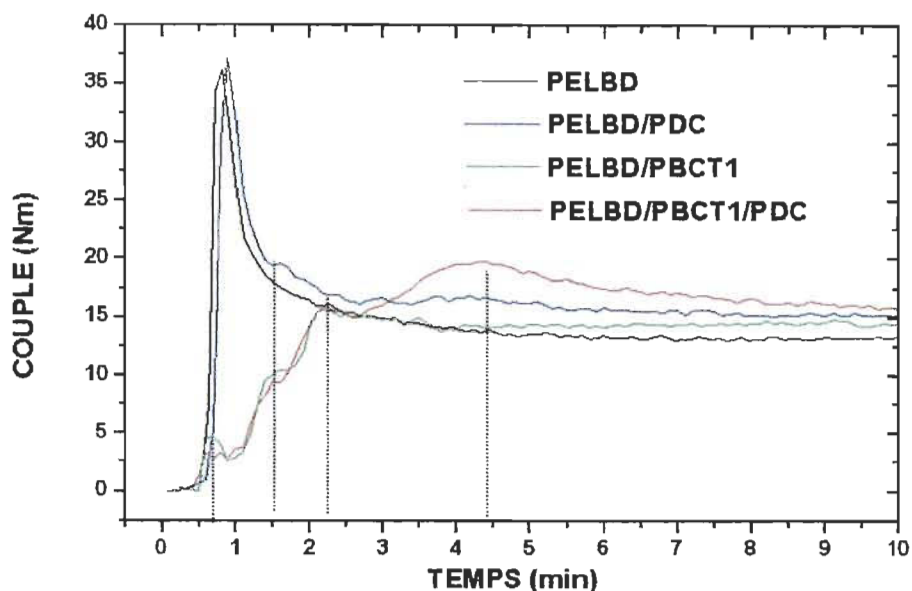


Figure 4.103 Courbes de couple versus temps de PELBD pur, de mélange de PELBD/PDC et de leur mélange avec PBCT1.

4.4.3.3 Effet des polybutadiènes dans le composite

Il est à noter que le pic, dû à la cellulose et observé dans le composite PELBD/C, n'est plus retrouvé lorsque les polybutadiènes sont ajoutés à la composition. Toutefois, le pic de charge du PELBD/C/PBL étant plus large que celui du composite sans PBL, il est possible qu'il englobe le pic dû à la cellulose.

On voit un épaulement à 1,2 min sur la courbe du composite de PELBD/C/PBL/PDC (Figure 4.104). Ceci a été considéré comme le point de charge, pour les mêmes raisons que celles citées pour le mélange. Le pic à 1,7 min est précisément situé à la même place que le premier pic dû à la cellulose du composite PELBD/C/PDC. En présence de PDC, les composites présentent une diminution du couple au point de charge.

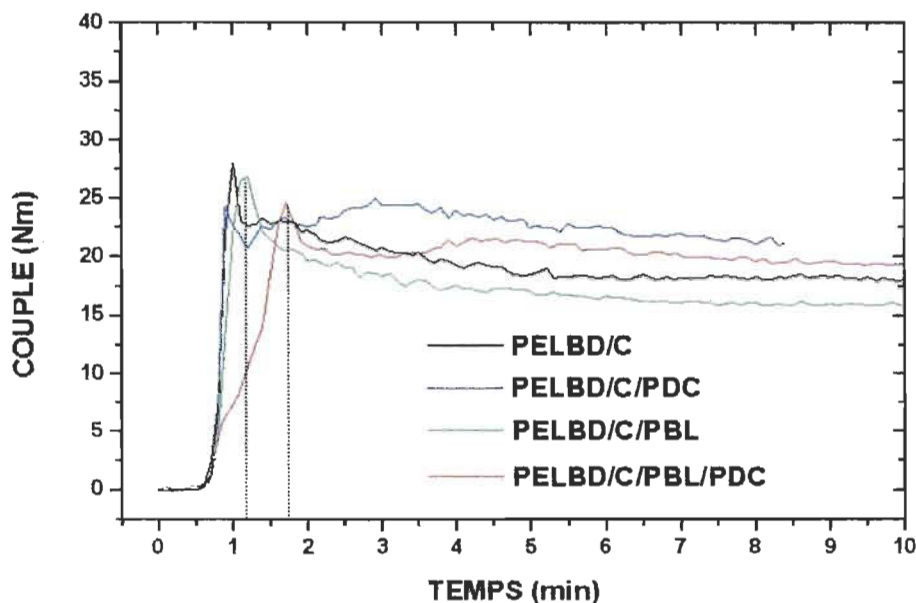


Figure 4.104 Courbes de couple versus temps des composites à base de cellulose sans et avec PDC et/ou PBL.

On remarque, sur la Figure 4.105, le même pic de gélification du PBCT1 en présence de PDC sur la Figure 4.103. Toutefois, le processus se passe en moins de temps cette fois-ci, et la courbe possède 3 pics au lieu de 4. La différence entre les valeurs du couple au pic (C_{max}) et du couple au point de stabilisation avant le pic (C_{min}) reflète le taux de réaction. La valeur $C_{max}-C_{min}$ pour le mélange PELBD/PDC/PBCT1 est égale à 4,2 Nm, tandis que pour le composite PELBD/C/PDC/PBCT1 elle est égale à 12,3 Nm. Étant donné que la valeur de $C_{max}-C_{min}$ pour le composite PELBD/C/PDC, dans le même temps, est égale à 2,4 Nm, on peut conclure que, parallèlement à la réaction de réticulation du PBCT1 et du greffage de la cellulose avec le PELBD, il doit y avoir une réaction importante entre la cellulose et le polybutadiène amorcée par le PDC.

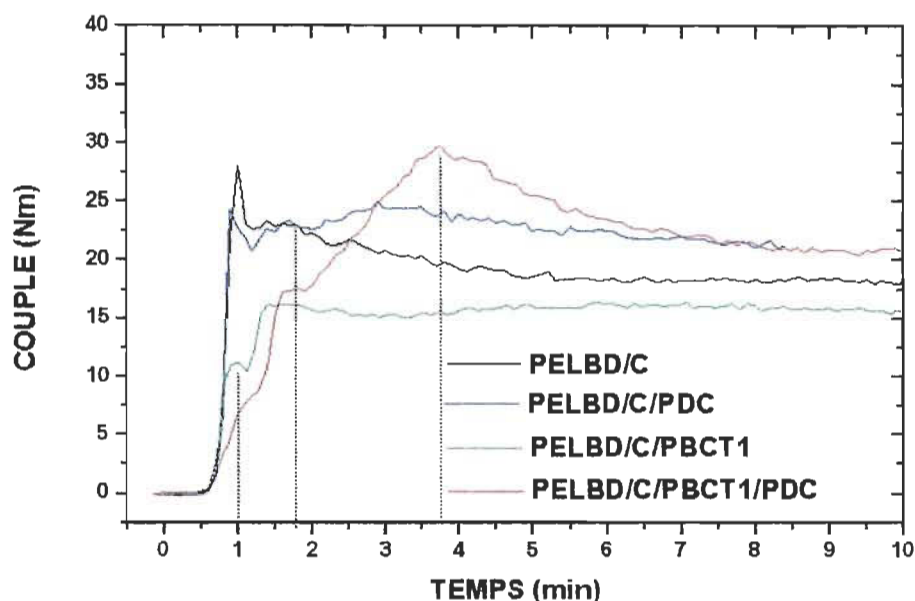


Figure 4.105 Courbes de couple versus temps des composites à base de cellulose sans et avec PDC et/ou PBCT1.

4.4.4 Analyse thermique et analyse mécanique dynamique

Afin de confirmer l'hypothèse de la présence du PBL à l'état liquide dans les composites, on a fait des essais mécaniques dynamiques.

Popli et coll.[112] ont largement contribué à la détermination de l'origine des transitions du PELBD par DMTA. Le PELBD présente 3 transitions ou relaxations : α de 30 à 120°C; β de -30 à +10°C; et γ de -150 à -120°C. L'intensité de la transition α est due au mouvement des motifs de la chaîne dans la région cristalline, et la température de transition n'est définie que par l'épaisseur des cristallites. L'apparition d'une transition entre α et β est attribuée, par l'auteur, à une deuxième population de cristallites de taille différente. La transition β est le résultat de mouvements désordonnés des motifs des chaînes, qui sont associés aux régions d'interface des zones cristallines et amorphes des copolymères. Finalement, la transition γ est associée par Murayama [113] au mouvement de groupements latéraux dans les zones cristallines et amorphes, à la rotation des groupes terminaux, aux défauts cristallins, et au mouvement de segments de chaînes courtes.

La détermination de la transition vitreuse du polyéthylène est controversée. La transition β est par définition la T_g . Cependant, la transition γ est parfois décrite comme T_g , car le point fragile du polyéthylène lui est proche [34].

4.4.4.1 Effet des polybutadiènes sur les mélanges

On peut nettement voir sur la Figure 4.106 la présence d'un pic autour de -40°C dans le mélange de PELBD/PBL/PDC. Ce pic de relaxation est la T_g du PBL. Le fait, qu'on soit capable d'identifier la T_g du PBL à cette température, indique que le PBL est à l'état liquide. Cependant, on n'est pas capable d'identifier clairement la transition β du PBL ni du PELBD dans le mélange PELBD/PBL. Il semble qu'il y ait un seul pic élargi de -40 à 10°C avec un petit sommet à -40°C . Ce qui peut être l'indication d'une certaine miscibilité entre ces composants. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Wallgren et coll. [114], qui ont suggéré l'existence d'une miscibilité partielle entre le polyéthylène branché et le 1,2-polybutadiène à 3 %. Par contre, le mélange PELBD/PBL/PDC présente nettement la transition β du PELBD. Dans ce cas, on croit que une réticulation même que faible du polyéthylène en présence du PDC affecte de façon négative la miscibilité du mélange. Ce qui peut être détecté par le déplacement du pic β vers une température plus élevée.

On peut encore comparer l'amplitude du pic α de $\tan\delta$ autour de 100°C des mélanges qui contiennent du PBL par rapport au PELBD pur. L'augmentation d'intensité de la relaxation est reliée à l'augmentation de mobilité dans la zone cristalline des mélanges par rapport au PELBD pur. L'intensité du pic α peut être attribuée à l'augmentation de la cristallinité [112]. L'analyse thermique illustrée au Tableau 4.21 corrobore cette hypothèse.

Les résultats de l'analyse thermique sont surprenants. S'il n'y avait pas eu de modification de cristallinité du PELBD, sa contribution à la chaleur totale d'enthalpie du mélange aurait été égale à 125 J/g. Toutefois, on constate que le PBL augmente le taux de cristallinité du PELBD. Le gain de mobilité des chaînes du mélange fondu pendant la

mise en forme des échantillons, dû à la présence du PBL liquide, peut être responsable de l'augmentation du nombre ou perfection des cristallites.

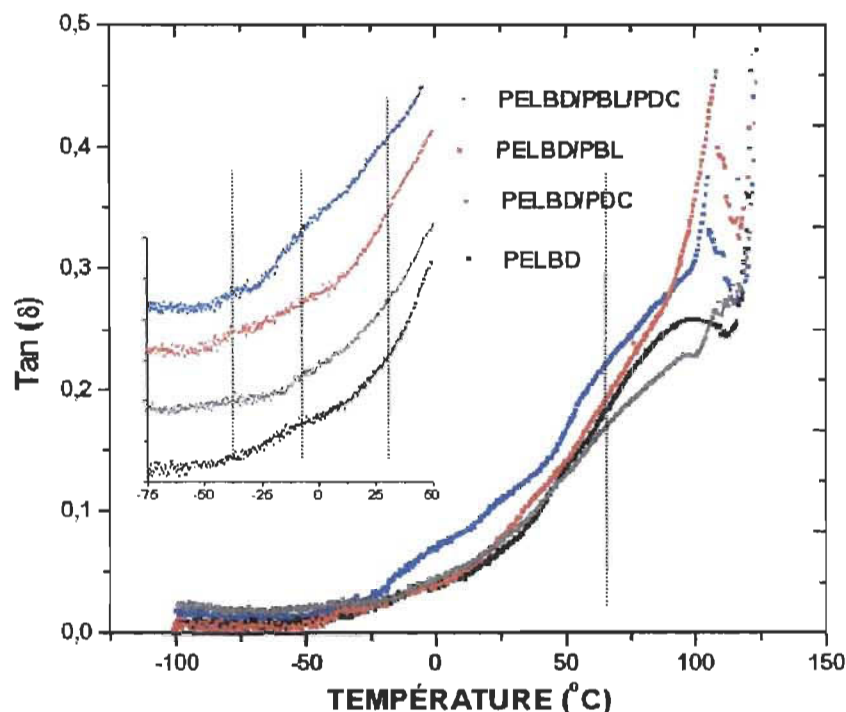


Figure 4.106 Courbes de $\tan(\delta)$ versus température de PELBD pur et ses mélanges avec PBL et PDC.

Le pic dû à la Tg du PBCT1 n'est pas détecté à -40°C . À 0°C , les courbes de PELBD pur et des mélanges de PBCT1 ne sont plus superposées (Figure 4.107). Il est possible que la Tg du PBCT1 soit déplacée et son pic réduit à cause de la réticulation. La diminution de la cristallinité du PELBD/PBCT1/PDC a eu un impact sur l'intensité de la relaxation α , en diminuant la relaxation due à la réduction de la zone cristalline. Ce qui signifie que la réaction détectée à l'aide du rhéomètre de couple génère une perte de cristallinité du PELBD.

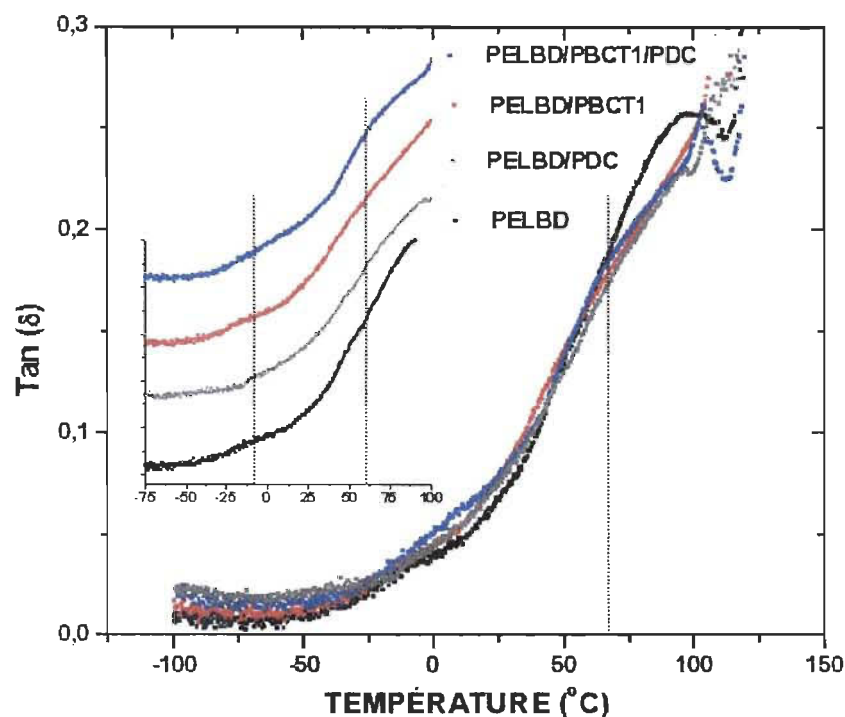


Figure 4.107 Courbes de $\tan (\delta)$ versus température de PELBD pur et ses mélanges avec PBCT1 et PDC.

Tableau 4.21 Analyse thermique des mélanges de PBL et de PBCT1.

	Température de fusion (°C)	Chaleur d'enthalpie (J/g)
PELBD	113	130
PELBD/PDC	115	128
PELBD/PBL	118	135
PELBD/PBL/PDC	115	125
PELBD/PBCT1	116	126
PELBD/PBCT1/PDC	114	111

Cependant, la cristallinité n'explique pas la différence importante entre les mélanges de PBL et de PBCT1. Il est à noter que les pics α des mélanges de PBL se localisent au-dessus de ceux du PELBD, tandis que ceux du PBCT1 sont au-dessous. De plus, en comparant les chaleurs d'enthalpie de fusion du PELBD/PBL/PDC et du PELBD/PBCT1, on constate qu'elles sont presque identiques, mais l'intensité du

mélange de PBL est supérieure à celle du PBCT1. Il est possible qu'il y ait une relaxation excessive due à un effet plastifiant du PBL sur les mélanges, qui produit à cette température une déformation permanente des échantillons plus importante que celle observée avec le PELBD ou le PELBD/PDC.

4.4.4.2 Effet des polybutadiènes sur les composites

Les intensités des transitions des composites sont plus importantes que pour les mélanges, ce qui peut être attribué à une restriction de mobilité des chaînes macromoléculaires de la matrice à l'interface avec la cellulose secondaire à leur l'interaction. Ce qui nous a permis d'identifier le pic de Tg du PBL à l'état liquide dans les composites (Figure 4.108). Par contre, le pic de la transition β du PELBD n'a pas été détecté de façon précise dans les composites.

S'il n'y avait pas eu de modification de cristallinité du PELBD, sa contribution à la chaleur totale d'enthalpie du composite aurait été égale à 92,3 J/g. Il faut prendre en considération qu'il y a une déshydratation de la cellulose pendant le balayage de l'analyse thermique. Ainsi, la valeur de 114 J/g du composite de référence PELBD/C est acceptable.

Tableau 4.22 Analyse thermique des composites de PBL et de PBCT1.

	Température de fusion (°C)	Chaleur d'enthalpie de fusion (J/g)
PELBD/C	117	114
PELBD/C/PDC	114	104
PELBD/C/PBL	115	96
PELBD/C/PBL/PDC	115	114
PELBD/C/PBCT1	114	107
PELBD/C/PBCT1/PDC	114	93

Un autre point à remarquer sur ces échantillons est la capacité de déformation du PELBD/C/PBL à la chaleur. Pendant l'essai, l'éprouvette s'est déformée, perdant la

stabilité dimensionnelle et empêchant la mesure de $\tan\delta$ après le sommet du pic de la courbe (Figure 4.108). Ce qui témoigne d'une fusion partielle et d'un glissement entre les chaînes dans la zone cristalline. Étant donné qu'il n'y a pas eu modification de la température de fusion, on peut attribuer ce comportement à un effet plastifiant du PBL, comme cela a déjà été observé pour les mélanges. Ce comportement n'a pas été reproduit par le composite PELBD/C/PBL/PDC. Ce qui démontre un gain de stabilité apporté par le PDC.

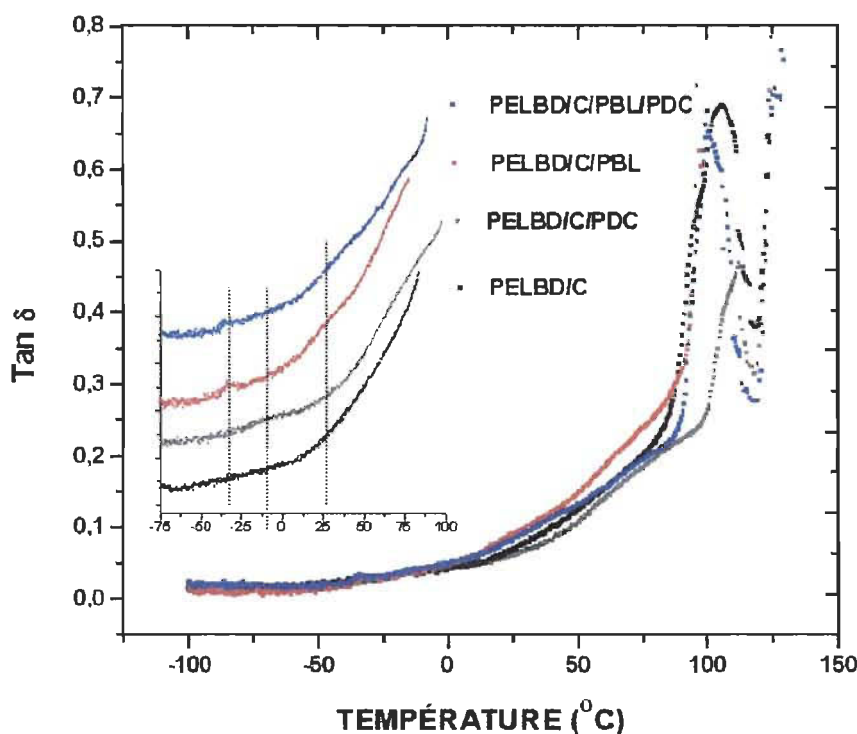


Figure 4.108 Courbes de $\tan(\delta)$ versus température des composites de cellulose avec PELBD, PELBD/PDC et PELBD/PBL et PELBD/PDC/PBL.

Dans les composites de PBCT1, on a été capable de détecter autour de -10°C un pic qui peut être attribué au PELBD. Le pic dû à la T_g du PBCT1 dans les composites n'est pas identifié, comme dans les mélanges. Le PBCT1 est probablement réticulé, ce qui fait même réduire ce pic.

Il est à noter que le pic de transition α du PELBD des composites est déplacé vers une température plus faible, sauf ceux du PELBD/C/PDC et du PELBD/C/PDCPBCT1. Il

semble que le PDC seul ou avec PBCT1 diminue la mobilité des chaînes des macromolécules de PELBD dans la zone cristalline.

De plus, une transition α' à environ 25°C entre les transitions α et β indique la présence d'une distribution bi modal des cristallites dans les composites de PBL. Le PELB/C/PBCT1 présente également un épaulement à environ 63°C très prononcé, qui est absent en présence de PDC.

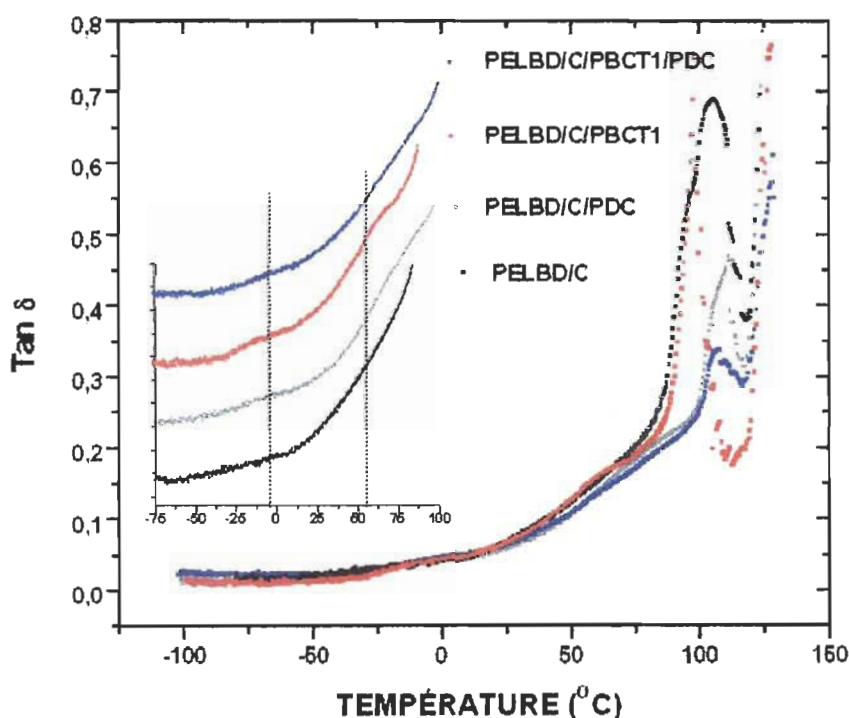


Figure 4.110 Courbes de $\tan (\delta)$ versus température des composites de cellulose avec PELBD, PELBD/PDC et PELBD/PBCT1 et PELBD/PDC/PBCT1.

4.4.5 Microscopie de la surface de la section transversale

La microscopie nous a permis d'observer la morphologie des mélanges et des composites de PBL et PBCT1. On a trouvé des particules de PBCT1 dispersées dans la matrice de PELBD (Figure 4.112). Le détail d'une de ces particules est montré sur la Figure 4.113. Il n'a pas été observé de particules de PBL dans les mélanges

(Figure 4.110 et Figure 4.113). Il est donc possible que le PBL se rencontre à l'état liquide dans les mélanges et dans les composites, ou encore qu'il constitue un mélange miscible avec le PELBD.

On croit que la formation des particules de PCBT1 sans PDC est due à la réticulation par oxydation. Ceci se produit surtout pendant l'étape de mélange, dans le système ouvert du mélangeur à deux rouleaux. À température élevée, il y a formation de radicaux libres qui participent à des réactions de pontage carbone-carbone. Ce type de réaction a été constaté pour le PBCT par French et coll. [101]. Par contre, cette réaction n'a pas été détectée par l'analyse thermique réalisée en milieu de nitrogène, ni par le rhéomètre de couple (système fermé) où la présence d'oxygène est limitée.

Le mélange de PELBD/PBCT1/PDC présente aussi des particules dispersées de PBCT1, d'environ 50 μm (Figure 4.114). On peut voir en détail une particule sur la Figure 4.115, ainsi que des pontages entre la particule et la matrice sur la Figure 4.116.

En ce qui concerne le composite PELBD/C/PBCT1, on a également observé des particules de polybutadiène. Par contre, leur taille est plus petite, autour de 1 à 2 μm (Figure 4.117). Dans les composites contenant du PDC, on trouve aussi des particules de PBCT1 (Figure 4.118). Étant donné que le pourcentage de PELBD est de 71 % dans le composite alors qu'il est de 96 % dans le mélange, on devrait s'attendre à des particules de polybutadiène plus grosses ou plus nombreuses dans le composite, en raison de l'augmentation du rapport PB/PELBD. On suppose qu'une bonne partie du PBCT1 a été adsorbée par la cellulose. Ceci peut donc expliquer l'excellente adhésion entre la cellulose et la matrice observée sur la Figure 4.117 et la Figure 4.119.

On a observé une déformation de la matrice autour de quelques fibres de cellulose dans les composites à base de PBL (de la Figure 4.120 à la Figure 4.123). Dans les composites contenant du PDC ce phénomène est plus facile à identifier. On croit que les déformations autour des fibres de cellulose des composites de PBL sont liées à une morphologie distincte du PELBD à l'interface cellulose/matrice due à la présence de PBL.

4.4.5.1 Micrographie des mélanges

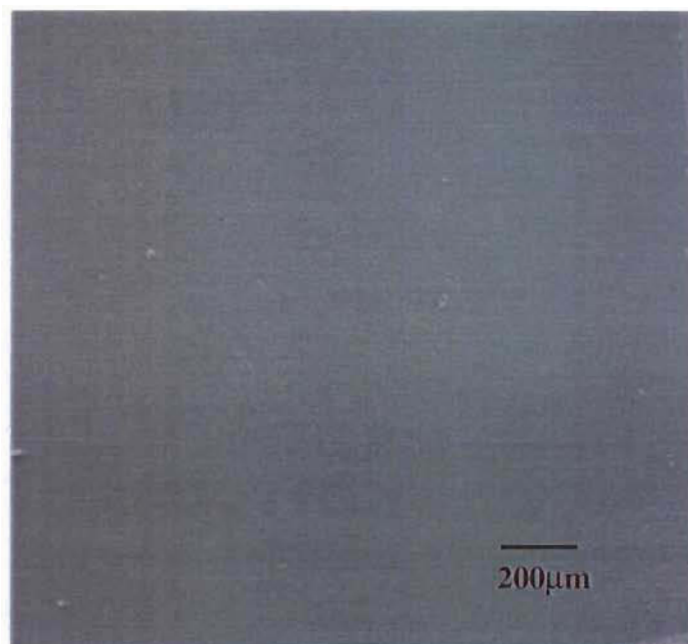


Figure 4.110 Micrographie 100x du mélange de PELBD/ 4 %PBL.

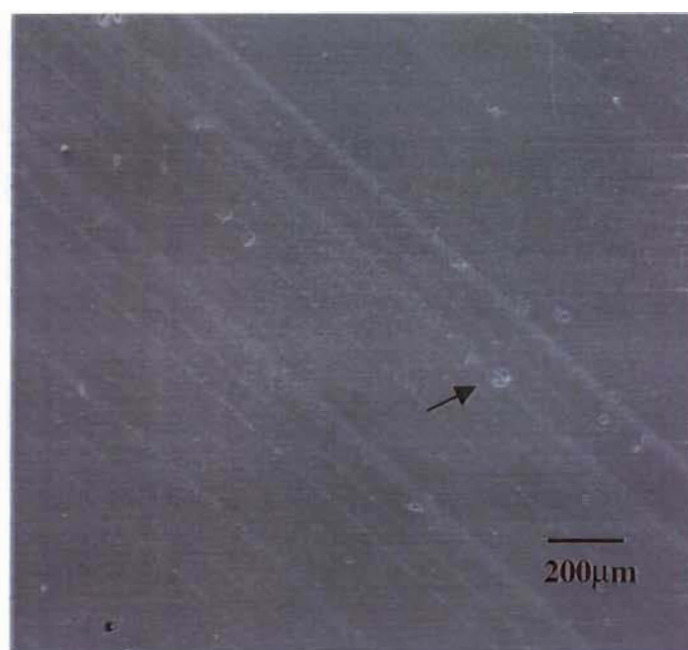


Figure 4.111 Micrographie 100x du mélange de PELBD/ 4 %PBCT1.



Figure 4.112 Micrographie 3000x du mélange de PELBD/ 4 %PBCT1.

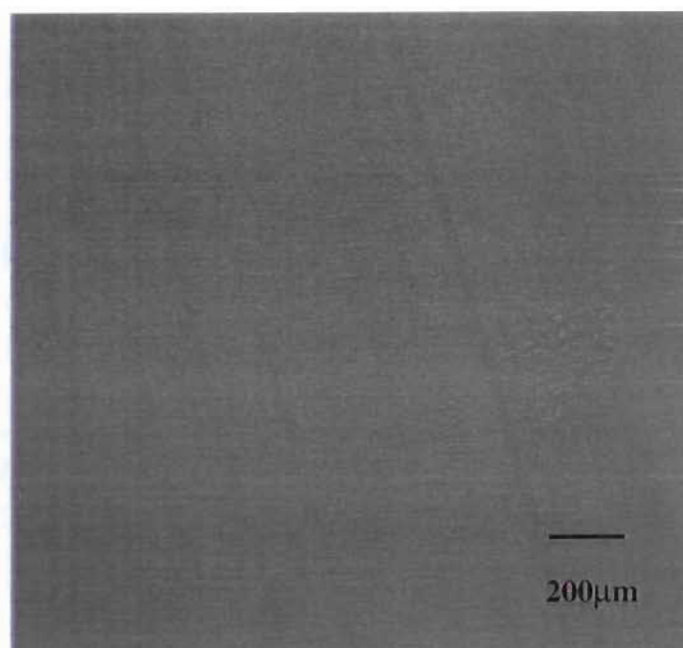


Figure 4.113 Micrographie 100x du mélange de PELBD/ 4 %PBL/ 0,04 %PDC.

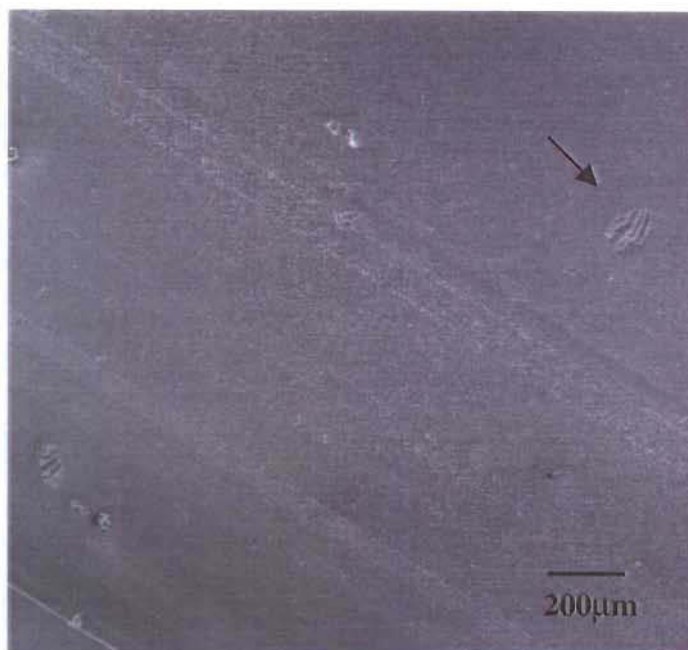


Figure 4.114 Micrographie 100x du mélange de PELBD/ 4 %PBCT1/ 0,04 %PDC.



Figure 4.115 Micrographie 1000x du mélange de PELBD/ 4 %PBCT1/ 0,04 %PDC.

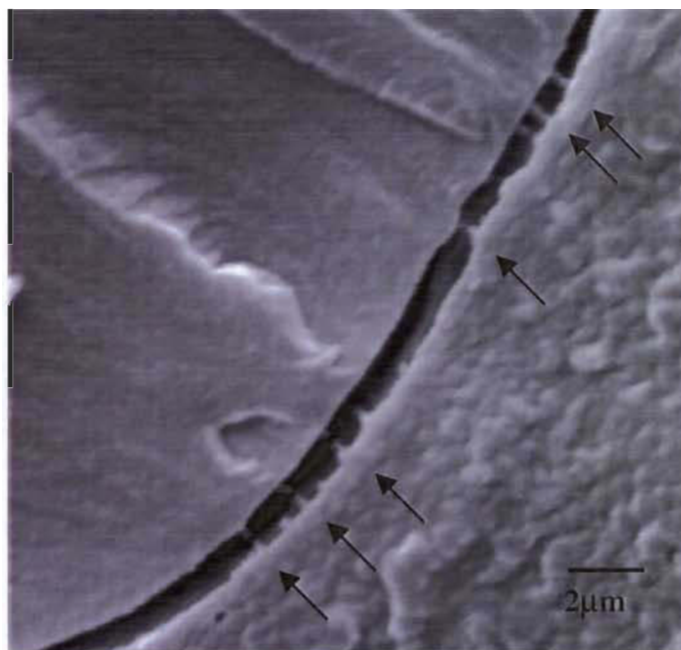


Figure 4.116 Micrographie 10000x du mélange de PELBD/
4 %PBCT1/ 0,04 %PDC.

4.4.5.2 Micrographie des composites

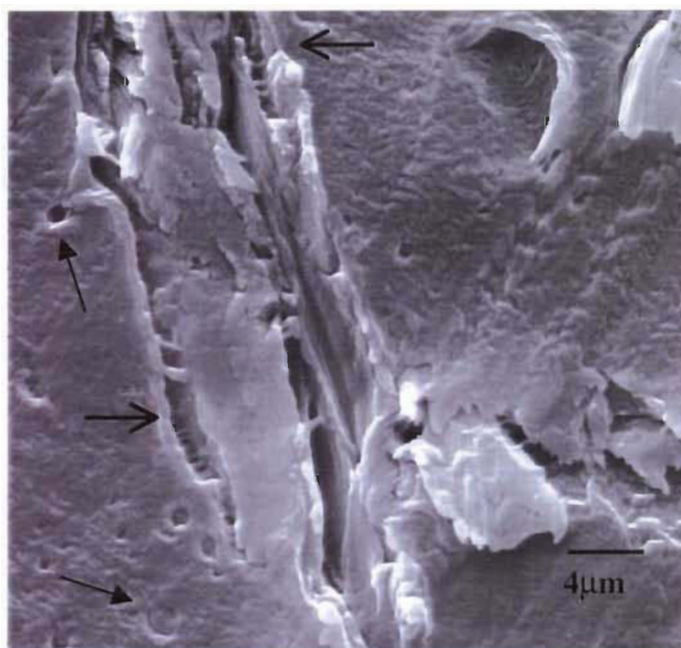


Figure 4.117 Micrographie 5000x du composite de PELBD/
25 %Cellulose/ 4 %PBCT1.

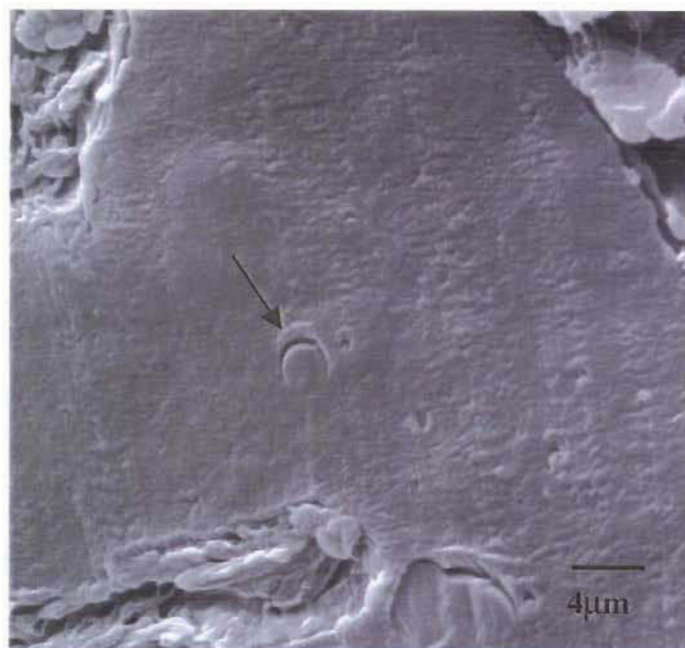


Figure 4.118 Micrographie 5000 x du composite de PELBD / 25 % Cellulose / 4 %PBCT1 / PDC.

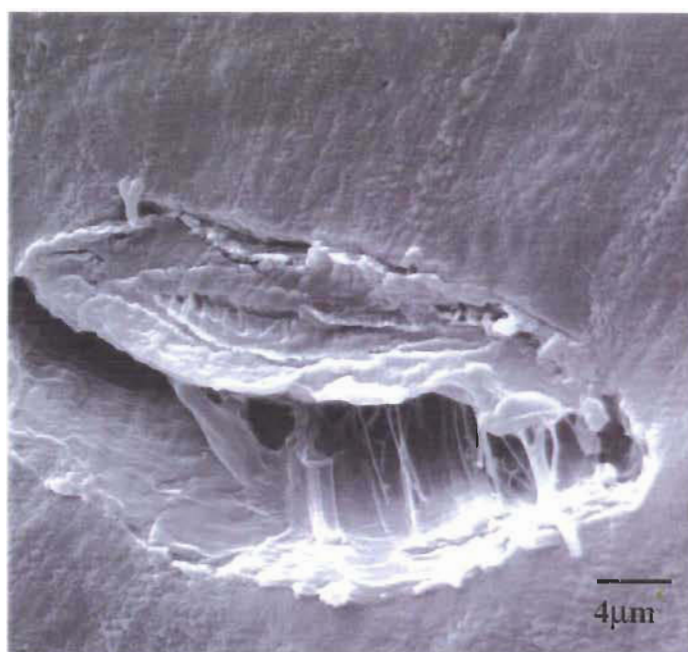


Figure 4.119 Micrographie 5000 x du composite de PELBD / 25 % Cellulose / 4 % PBCT1 / PDC.

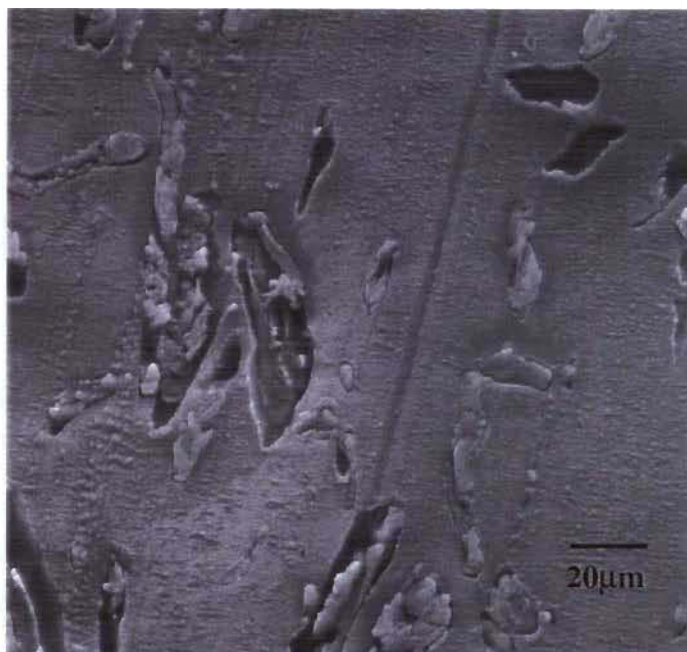


Figure 4.120 Micrographie 1000x du composite de PELBD/
25 %Cellulose/ 4 %PBL.

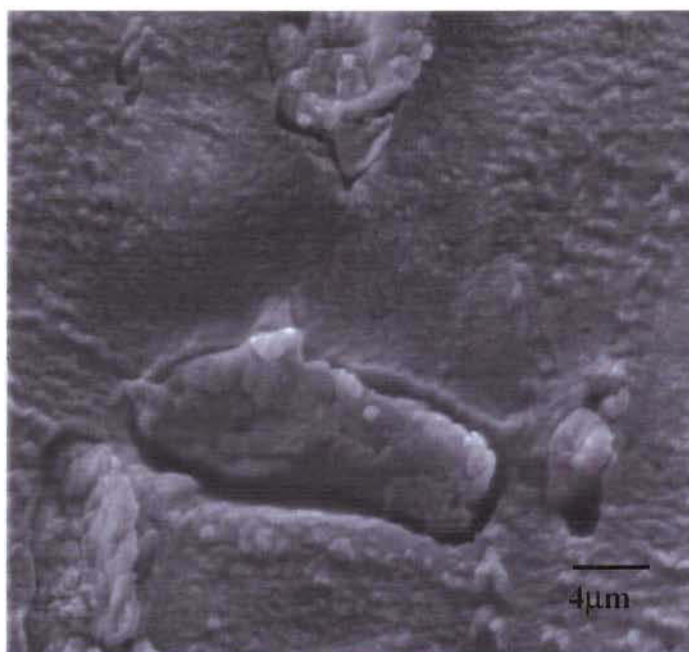


Figure 4.121 Micrographie 5000x du composite de PELBD/
25 %Cellulose/ 4 %PBL.



Figure 4.122 Micrographie 1000x du composite de PELBD/ 25 % Cellulose / 4 % PBL / 0,04 % PDC.

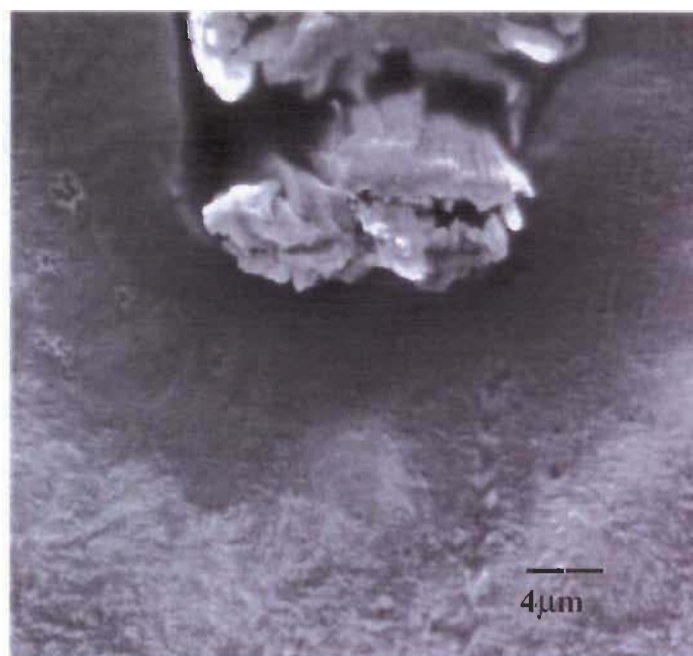


Figure 4.123 Micrographie 5000x du composite de PELBD/ 25 % Cellulose / 4 % PBL / 0,04 % PDC.

4.4.6 Résumé des résultats

La bonne résistance au choc du composite PELBD/C/PBL s'accompagne d'une diminution de la contrainte au seuil d'écoulement et d'une augmentation de l'allongement à la rupture, tandis que la meilleure résistance au choc du PELBD/C/PDC/PBCT1 relève d'une augmentation de la contrainte et de la déformation au seuil d'écoulement.

La réduction du module de Young imposé aux différents mélanges par les polybutadiènes est semblables. Le PDC est également responsable d'une diminution du module. Dans les composites, le PDC augmente le module de Young. La réduction du module des composites en présence de PBL est plus important qu'avec le PBCT1. La diminution du module des composites de PBCT1 est comparable à celui des mélanges, soit environ de 10 %.

L'analyse rhéologique des mélanges nous a montré que le PBL aussi bien que le PBCT sont responsables de la diminution du couple des mélanges au point de charge, indépendamment de la présence de PDC. La cellulose réduit également le couple des composites, toutefois les polybutadiènes sont capables de le faire encore un peu plus.

La réaction entre le PELBD et le PDC est presque indétectable, mais, le couple total du PELBD est augmenté par l'ajout de PDC. Le pic dû à la réaction de pontage entre le PELBD et la cellulose, amorcée par le PDC, est très net. La réaction entre le PBL et le PDC dans le mélange et le composite n'est pas facilement détectable. Par contre, il ne reste aucune doute sur la réticulation du PBCT1 amorcée par le PDC dans le mélange, ainsi que la réactivité du PBCT1 avec la cellulose.

Par l'analyse dynamique mécanique on a détecté le pic de la Tg du PBL autour de -40°C dans les mélanges et composites. Dans ce cas, on peut conclure que le PBL se rencontre à l'état liquide. La Tg du PBCT1 n'ayant pas été détecté à -40°C , il est possible que le pic soit déplacé et que son intensité soit réduite.

On croit que le PBL a un effet plastifiant plus accentué que le PBCT1, car il a provoqué une déformation plus importante de l'échantillon. Dans le cas du composite

PELBD/C/PBL l'équipement n'a pas été capable d'enregistrer des points au-dessus de 80°C.

Les composites de PELBD/C/PDC et PELBD/C/PDC/PBCT1 ont comme caractéristiques une température de transition α plus élevée et un pic d'intensité plus faible que les autres composites. Il semble que le PDC seul et avec PBCT1 diminuent la mobilité des chaînes des macromolécules du PELBD dans la zone cristalline.

On a visualisé par microscopie de la section transversale la présence de particules de PBCT1, soit dans les mélanges, soit dans les composites, en présence ou non de PDC. Les particules de PBCT1 sont plus petites dans les composites que dans les mélanges. Aucune particule de PBL n'a été observée. Par contre, on a observé des déformations autour des fibres de cellulose dans les composites avec PBL, déformations qui n'ont pas été retrouvées dans les autres composites.

On peut conclure que l'élongation peut être affectée par une réticulation même minime comme cela a été détecté lors de l'analyse par rhéomètre de couple du PELBD/PDC. Pour les mélanges contenant PBCT1, on croit que le PBCT1 réticulé est responsable de la détérioration de l'élongation du mélange et du composite. Dans le mélange, la taille de la particule a certainement joué un rôle important, en raison de son diamètre supérieur au seuil critique. Les particules sont donc responsables d'une fracture prématurée.

4.5 Corrélation entre propriétés mécaniques, morphologie et mécanisme de ténacité

4.5.1 Groupe α

L'efficacité des polybutadiènes sur la résistance au choc du groupe α diminue au fur et à la mesure que la concentration de cellulose augmente, de façon plus marquée qu'avec le groupe β . Ce comportement s'explique par le concept de percolation et formation d'agrégats [115]. Selon ce concept, à partir d'une certaine fraction volumique de particules, la probabilité de formation d'agrégats augmente, conduisant à des inversions de phases locales. Dans ce cas, une fraction croissante de matrice se trouve piégée au

sein des agrégats tandis que la fraction percolante diminue progressivement. Autrement dit, le polymère n'est plus la phase continue. Le seuil d'agrégation des particules défini par les auteurs est de 0,2; ce qui correspond dans le cas de la cellulose à 28 % en poids. Ainsi, une quantité plus faible de matrice est disponible pour l'étirage. À 15 %C, il y a un étirage, mais à la concentration de 35 % la fracture est fragile. À 25 %C, on peut avoir un allongement sans striction en fonction de la concentration de polybutadiène et de PDC. Dans les composites du groupe α , la cellulose ne présente qu'une faible adhésion à la matrice, à la concentration de 35 % et cette caractéristique est déterminante pour la résistance au choc.

La résistance au choc des composites PELBD/C/PB du groupe α est supérieure aux composites avec PDC. On peut faire la correspondance entre la déformation subie par les éprouvettes au cours de l'essai de résistance au choc et la morphologie de la surface fracturée. Les éprouvettes des composites sans PDC présentent un allongement avec blanchiment, mais sans striction (Figure 4.125), tandis que les composites avec PDC ne présentent pas d'allongement ni blanchiment (Figure 4.124). Les surfaces fracturées des échantillons des composites PELBD/C/PB présentent une déformation plastique caractéristique d'une fracture ductile. Cependant, les composites contenant PDC ont une surface fracturée fragile (Figure 4.126). On avait attribué la valeur de la résistance au choc plus élevée des composites de PBL et de PBHT au phénomène d'étirage, surtout à de faibles concentrations de cellulose (15%) et en présence de PDC (Figure 4.7 et Figure 4.8). Cependant à la concentration de 25 %C on n'observe pas d'étirage, mais un allongement accompagné d'un blanchiment provoqué par craquelure.

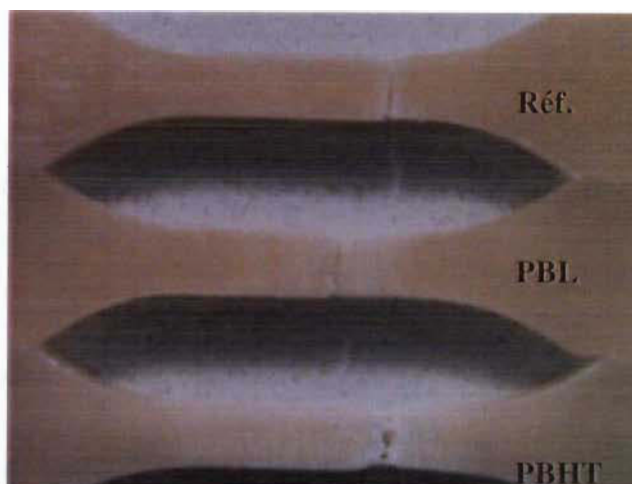


Figure 4.124 Photo des éprouvettes du composite de référence PELBD/C(25 %) des composites de PELBD/C(25 %)/PB(4 %).

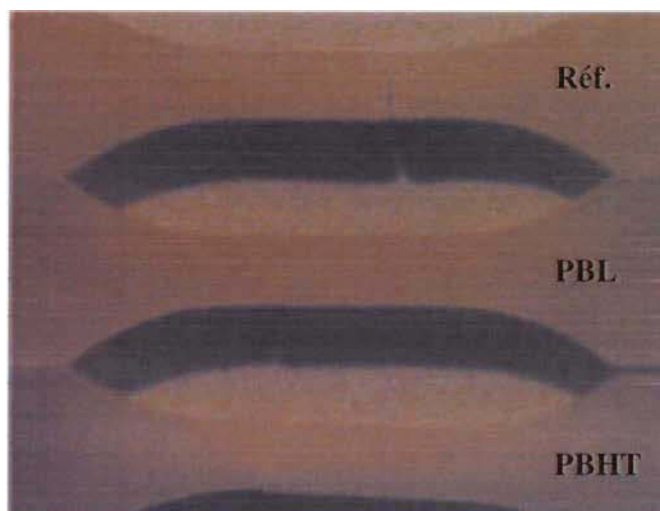


Figure 4.125 Photo des éprouvettes du composite de référence PELBD/C(25 %)/PDC(0,04 %) des composites de PELBD/C (25 %)/PDC (0,04 %)/PB (4 %).

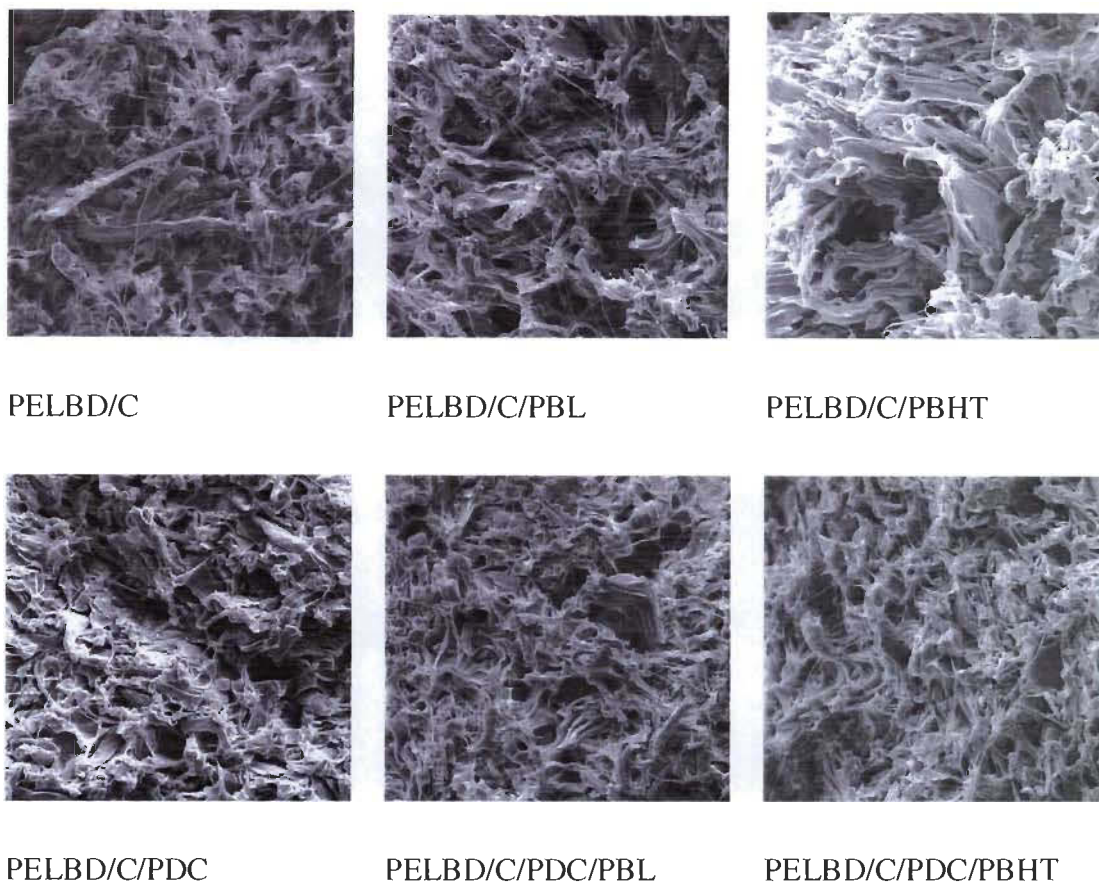


Figure 4.126 Micrographie des surfaces fracture des composites avec un grossissement de 200 x.

Les valeurs de la ténacité des composites sans PDC sont également supérieures à celles obtenues avec PDC. Les composites de PELBD/C/PBL et PELBD/C/PBHT présentent une ténacité maximale à la faible concentration de 4 % de polybutadiène. Récemment, Krulis et coll. [116] ont trouvé une concentration minimale optimale de PBL pour la ténacité des mélanges de PP/PEHD, mais ils n'ont pas identifié le mécanisme responsable. De façon générale, les concentrations d'agents modifiants au choc utilisées sont beaucoup plus élevées, telles que 5 à 10 % d'ABS en PVC, 8 % de polybutadiène en PS [17], 20 % EPDM en composite de PP avec 20 % de CaCO_3 [117], 10 % de SEBS-MA dans les composites de PEBD et fibre de bois [20, 21].

Les mêmes échantillons, qui ont présenté un allongement avec blanchiment, après l'essai de résistance au choc, présentent également un étirage lorsqu'ils sont soumis au test de

traction, tandis que les composites avec fracture fragile ne montrent pas d'étirage, mais un blanchiment. On croit que la déformation par craquelure est suivie par l'étirage de la matrice à des taux de déformation plus faibles pour la concentration de 25 %C et 4 %PB. Dans le cas où PDC est présent, il faut avoir une concentration de PB plus élevée ou de PDC plus faible pour obtenir un étirage. En comparant les composites avec et sans PDC à 25 %C, on note que le composite sans PDC à 6,8 %PB a une ténacité plus faible que celle du composite avec PDC à 7,36 %PB. On en déduit que la concentration optimale de polybutadiène est fonction de la rigidité de la matrice.

Le mécanisme de plastification locale induite par diluant semble bien décrire le phénomène de résistance au choc observé dans les composites contenant PBL et PBHT. Les points communs sont le blanchiment d'éprouvette, la formation de fibrilles, la diminution de la contrainte au seuil d'écoulement. Le point en désaccord est la diminution du module de Young des composites en fonction de la concentration de polybutadiène (Figure 4.37), qui en principe va contre l'hypothèse d'une plastification locale.

Les composites de PBHT (Figure 4.127), à l'exemple des composites de PBL, contiennent du polybutadiène à l'état liquide, avec ou sans PDC. La température de transition vitreuse du PBHT se localise à environ -25°C . L'essai du composite PELBD/C/PBHT a également été interrompu en raison d'une déformation excessive de l'échantillon. Ce qui confirme la plastification du composite induite par les polybutadiènes.

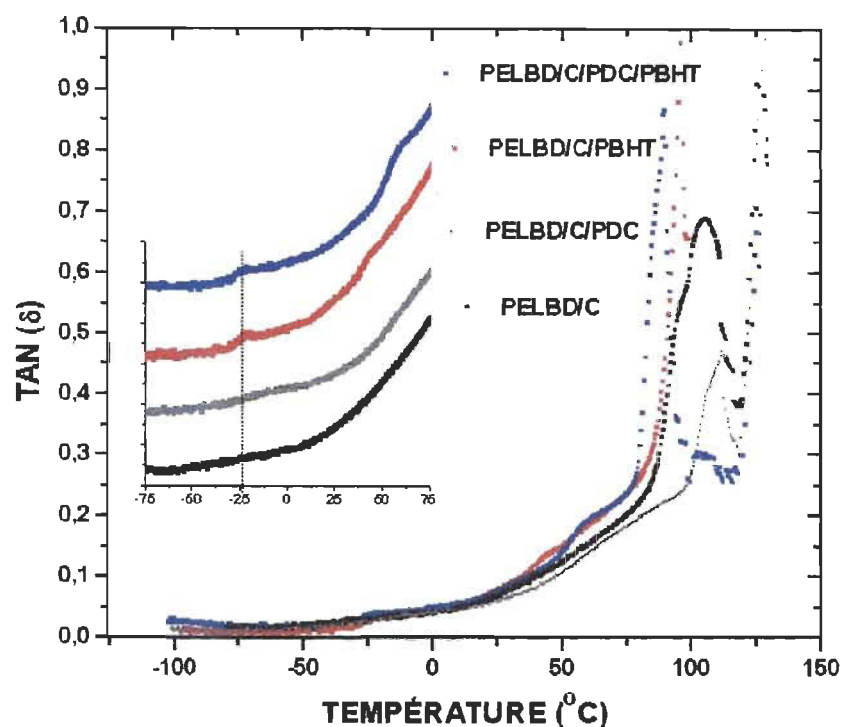


Figure 4.127 Courbes de $\tan (\delta)$ versus température des composites de cellulose avec PELBD, PELBD/PDC et PELBD/PBHT et PELBD/PDC/PBHT.

On croit que la capacité des polybutadiènes à recouvrir la cellulose assouplit l'interface matrice/cellulose, ce qui produit la perte du module de Young. De cette façon, la plastification induite par le polybutadiène se produit surtout à l'interface matrice/fibre. Ce qui explique la différence d'aspect entre le matériau au sein de la matrice et autour des fibres dans le composite de PELBD/C/PBL (Figure 4.120 et la Figure 4.121), ainsi que dans le composite de PELBD/C/PBL/PDC (Figure 4.122 et la Figure 4.123). On croit que la diminution de la contrainte au seuil d'écoulement est également due à la diminution de la contrainte à l'interface. Pendant la déformation des échantillons, le PBL dissous dans la zone active autour des fibres et avant l'extrémité de la craquelure joue le rôle de plastifiant. Il diminue la contrainte d'étirage des fibrilles dans la craquelure en augmentant la déformation à la rupture. Ce qui permet la déformation de l'échantillon.

La plastification supérieure de l'échantillon PELBD/C/PBL par rapport au composite avec PDC a été détectée à l'aide de l'analyse dynamique et mécanique. On a également

constaté l'effet du PBL sur la mobilité des chaînes du PELBD dans la zone cristalline. On croit qu'au fur et à la mesure que la quantité de PELBD diminue, l'effet plastifiant est de moins en moins efficace, parce que le milieu continu de PELBD diminue. En présence de PDC le composite gagne une stabilité dimensionnelle, en limitant l'effet plastifiant du polybutadiène.

On peut conclure que le mécanisme de plastification locale induite par diluant permet d'appréhender le processus de ténacité. Toutefois il doit être adapté pour les composites avec des matrices ductiles. La localisation du PB autour de la cellulose, réalisant une interphase souple avec une faible liaison avec la fibre, permet une déformation de cette interphase. Ce qui diminue le risque de fracture prématurée dans cette région, surtout aux bouts de la fibre, où la concentration de contrainte est élevée. Une augmentation de la rigidité de l'interphase obtenue par réaction de la cellulose avec la matrice, amorcée par le PDC, peut empêcher la stabilisation des fibrilles après la striction en produisant une rupture prématurée comme dans le composite PELBD/C(25 %)/PDC(0,04 %)/PB(4 %).

4.5.2 Groupe β

En ce que concerne les polybutadiènes du deuxième groupe nommé β , composé par PBCT1, PBCT2 et PBIT, on n'a pas observé de blanchiment ni de striction des échantillons à des concentrations égales ou supérieures à 15 %C (Figure 4.7 et Figure 4.8). On a constaté l'existence de particules de PBCT1 par la micrographie des surfaces de la section transversale sur la Figure 4.117 et la Figure 4.118. On a encore réussi à obtenir une micrographie des particules de PBCT1 en trois dimensions du composite de PELBD/C/PBCT1 après l'essai de résistance au choc sur la Figure 4.128. En regardant le détail de la micrographie précédente sur la Figure 4.129, on voit nettement que la particule est faiblement liée à la matrice par des fibrilles. On note encore l'espace vide autour de la particule provoquée par sa cavitation, ainsi que la déformation plastique par cisaillement. Par contre, on n'observe pas la formation de bande de cisaillement entre les particules, car celles ci sont très éloignées.

Il semble que l'efficacité de ces polybutadiènes comme modifiants au choc en présence de PDC soit liée aux réactions chimiques entre les composants du composite, qui renforcent l'adhésion de la fibre à la matrice. L'interphase fibre/matrice rigide est responsable des valeurs élevées du module de Young et de la contrainte au seuil. Les particules réticulées de PBCT1 dans le composite ne sont pas capables d'un effet plastifiant. Le mécanisme de cavitation des particules de polybutadiène, tel que dans les époxydes modifiés par BNCT, peut avoir lieu dans ces composites. Toutefois il n'est pas assez important pour causer un blanchiment de l'échantillon par à la formation de vide au sein du composite. Les composites du groupe β sont très efficaces même à des concentrations élevées de cellulose, car c'est le gain d'adhésion qui confère à ces composites une résistance au choc élevée. Cependant, la contrainte au seuil supérieure à la contrainte de craquelage réduit la résistance à la fracture. Le composite atteint la déformation à la traction critique pour amorcer la craquelure avant stabilisation de la striction et l'étirage de ces composites pendant l'essai de traction.

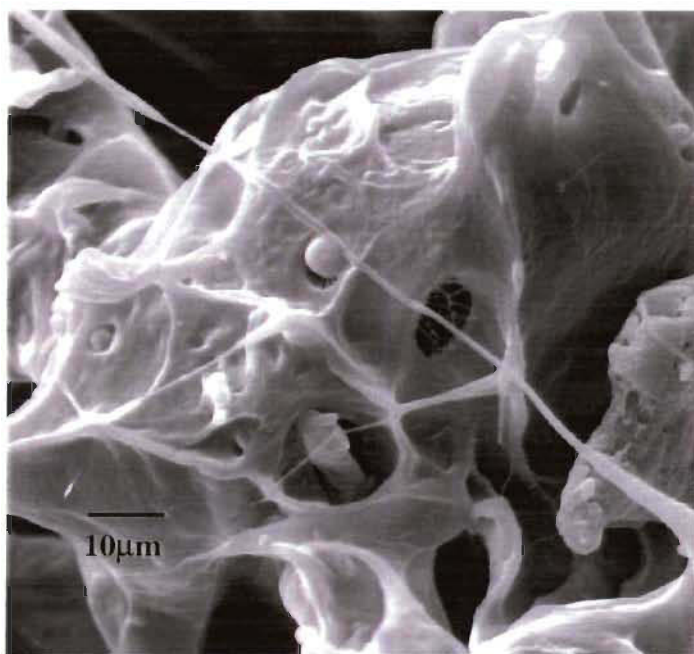


Figure 4.128 Micrographie du composite de PELBD / C (25 %) / PBCT1 (4 %) avec un grossissement de 2000x.

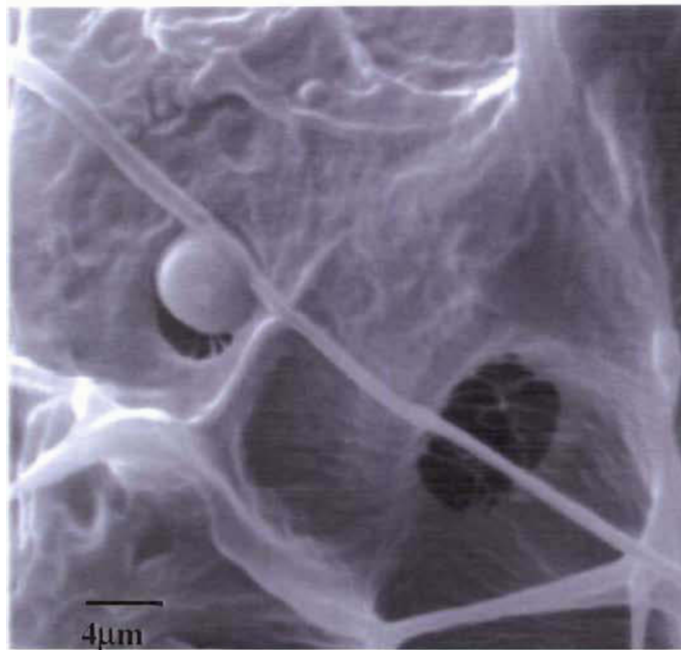


Figure 4.129 Détail de la micrographie précédente avec un grossissement de 2000x.

CHAPITRE 5 - CONCLUSION

Le polybutadiène liquide a déjà été utilisé comme modifiant au choc dans des matrices rigides telles que le polystyrène et l'époxyde, où les mécanismes de ténacité sont beaucoup étudiés. Par contre, en ce qui concerne les composites de fibres de cellulose, on a seulement le travail développé par Dalvag et coll., qui ont utilisé une concentration fixe des composants de façon à comparer le résultat avec d'autres adjuvants. Avant les présents travaux, aucun mécanisme de ténacité n'a été discuté pour les composites qui utilisent le polybutadiène liquide. Un autre point exclusif de ce travail a été l'utilisation de PDC comme amorceur avec le polybutadiène liquide.

Le présent travail a permis, dans un premier temps, d'élucider le rôle joué par chacun des 5 polybutadiènes avec différents groupements terminaux en fonction de la concentration des composants dans le composite, à l'aide d'un design expérimental. Après l'analyse des modèles statistiques de résistance au choc, du module de Young, de contrainte au seuil d'écoulement et de ténacité, on a déterminé les facteurs les plus importants dans le domaine étudié. En comparant ces données avec des composites de référence PELBD/C et PELBD/C/PDC, exclus du design expérimental, on a réévalué l'importance de chaque composant. Ce qui nous a permis de diviser les composites par rapport au polybutadiène utilisé, en deux groupes. Le premier groupe nommé α est composé par les composites de PBL et de PBHT, et le deuxième nommé β est composé des composites de PBCT1, de PBCT2 et de PBIT.

Le groupe α a comme caractéristique une perte de résistance au choc due au PDC. Les polybutadiènes de ce groupe sont capable d'augmenter la résistance seulement en l'absence de PDC. Le composite PELBD/C/PDC/PB présente l'effet d'interaction entre la cellulose et le PBL ou le PBHT. Les polybutadiènes de ce groupe exercent encore une forte influence négative sur le module de Young et la contrainte au seuil d'écoulement. Par contre, ces polybutadiènes augmentent la ténacité.

Le groupe β , à l'inverse du groupe α , présente un gain de résistance au choc due au PDC. Les polybutadiènes de ce groupe n'ont presque pas d'influence sur le module de

Young. Ce scénario se répète sur la contrainte au seuil d'écoulement des composites de PBCT1 et PBCT2. Pour ce qui est du PBIT, la propriété est améliorée. Les polybutadiènes du groupe β diminuent la ténacité alors que, le PDC, au contraire, a une influence positive.

Le but de la recherche étant d'améliorer la performance des composites par rapport à la résistance au choc et la ténacité, on a ciblé le choix des analyses pour poursuivre cette recherche. Le groupe α est plus performant en l'absence de PDC. Par contre le groupe β présente de meilleurs résultats avec PDC.

Les différences entre les résultats de résistance au choc étant plus marquées à des concentrations élevées de cellulose, on a choisi les composites à 42 % de cellulose, 4 % de polybutadiène et 0,04 % de PDC pour observer la morphologie de surface fracturée. La fragilité des composites du groupe α est bien démontrée par leur micrographie générale, dans laquelle on trouve facilement des fibres exposées qui reflètent la faible adhésion fibre/matrice de ces échantillons. Sur les micrographies des composites du groupe β , on ne trouve pas autant de fibres exposées, elles sont plutôt enrobées par la matrice. Les fibres exposées démontrent une fibrillation causée par le frottement durant le détachement de la fibre de la matrice pendant la fracture. La capacité d'adhésion des polybutadiènes du groupe β agit sur l'énergie au seuil d'écoulement. Cette contribution semble être décisive pour la résistance au choc à des concentrations élevées de cellulose.

En vérifiant la réactivité des polybutadiènes par l'analyse thermique, on a constaté que le groupe α réagit peu avec le PDC, tandis que le groupe β réagit fortement, surtout les polybutadiènes avec groupement carboxyle. L'analyse infrarouge a confirmé cette réactivité par la diminution majoritaire des groupements 1,2vinyle, ainsi que l'isomère 1,4-trans des PBCTs. La réaction de réticulation de la double liaison a induit un déplacement de la Tg du PBCT1 de $-34,51$ à $46,83$ °C et du PBCT2 de $-34,08$ à $49,19$ °C. Le PBIT possède une réactivité au-dessus de la moyenne des polybutadiènes en absence de PDC. En présence de PDC, la réactivité est plus importante, mais encore très faible par rapport aux PBCTs, par conséquent il y n'a pas eu d'augmentation significative de la Tg.

Dans une deuxième étape, on a choisi le PBL et le PBCT1 comme les représentants de chaque groupe pour analyser le comportement des mélanges et des composites. On a étudié la réactivité des composants à l'aide du rhéomètre de couple. La morphologie a été évaluée par des analyses thermique et analyse dynamique mécanique ainsi que par la microscopie électronique de balayage.

On a constaté que le PBL et le PBCT1 diminuent le couple au point de charge, en jouant le rôle d'agent d'alimentation. La réaction entre le PELBD et le PDC est presque indétectable, mais, le couple total du PELBD est augmenté par l'ajout de PDC. Par contre, le pic dû à la réaction de pontage entre le PELBD et la cellulose, amorcée par le PDC, est très net. La réaction entre le PBL et le PDC dans le mélange et le composite n'est pas détectable. Par contre, il ne reste aucune doute sur la réactivité entre le PBCT1 et le PDC dans le mélange, ainsi qu'avec la cellulose dans le composite.

Par l'analyse dynamique mécanique, on a détecté le pic de la T_g du PBL autour de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et du PBHT autour de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans les mélanges et les composites. Dans ce cas, on peut conclure que les polybutadiènes du groupe α se rencontrent à l'état liquide et/ou faiblement réticulés. La T_g du PBCT1 n'a pas été détecté à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, il est possible que le pic soit déplacé et que son intensité soit réduite, empêchant ainsi sa détection.

Le PBCT1 a été capable de réticuler et de former une autre phase sous forme de particules dispersées dans la matrice. Par contre, le PBL reste probablement à l'état liquide dans le composite.

Les résultats du module de Young nous ont permis d'évaluer l'influence des polybutadiènes, ainsi leur sites d'action. La contrainte au seuil d'écoulement nous a permis d'évaluer la résistance à la déformation plastique. Ces deux propriétés ont été comparées à des équations théoriques. Ce qui nous a permis d'analyser le composite par rapport à l'interface matrice/fibre. L'équation théorique de la règle du mélange est une limite inférieure et l'équation de Lewis et Nielsen est une limite supérieure. Toutefois, ni une ni l'autre ne sont capables de décrire le comportement des composites de façon satisfaisante. L'équation de Halpin et Tsai est la plus adéquate pour le composite PELBD/C/PDC. Pour ce qui est de la contrainte au seuil d'écoulement, on a utilisé les

valeurs des contraintes au seuil des mélanges de référence, au lieu du polyéthylène pur, comme la contrainte de la matrice (Figure 4.57). En effet, il y a eu un ajustement parfait de l'équation théorique aux points expérimentaux des composites du groupe β . Les polybutadiènes classés par ordre décroissant des valeurs de B sont : PBIT, PBCT2, PBCT1, PBL et PBHT. Le composite de référence PELBD/C a la plus faible valeur de B, tandis que PELBD/C/PDC se situe entre les groupes α et β .

Les différences entre les mécanismes de ténacité des deux groupes sont attribuées à la réactivité différenciée de ces deux groupes. Les polybutadiènes du groupe α sont à l'état liquide ou faiblement réticulé, ce qui permet une plastification de la matrice conduisant à la formation de craquelure et d'étirage. L'étirage est le mécanisme qui absorbe le plus d'énergie. À des concentrations plus élevées de cellulose, la plastification est limitée par la diminution de la quantité de matrice : il y a donc une perte de l'efficacité. L'absence de PDC constitue une autre condition à la réussite de ces composites, car la réaction entre la cellulose et la fibre conduit à une interface rigide qui ne permet pas l'étirage. On a conclu que le PB se localise à l'interface fibre/matrice. De plus, le PB est capable d'assouplir cette interface et d'induire une plastification des fibrilles dans la craquelure. Étant donné que le défaut critique dans les composites est l'interface cellulose/matrice, l'efficacité de ces polybutadiènes est en partie attribuée à sa localisation près des points critiques de faille du composite.

Malgré la différence de fonctionnalité entre le PBCT1 ($f = 1,9$) et le PBCT2 ($f = 2,7$), on n'a pas constaté des différences importantes entre les propriétés mécaniques de ces composites. On a constaté, toutefois, que la réactivité de ces polybutadiènes est liée à la réticulation sur la double liaison notamment du groupement 1,2-vinyle. On attribue la résistance au choc élevée des composites PELBD/C/PDC/PBCT1 à la forte réaction amorcée par le PDC entre les composants et constatée par le rhéomètre de couple. Cela est responsable de la valeur élevée du module d'élasticité et de la contrainte au seuil d'écoulement. Il indique une bonne adhésion entre la fibre et la matrice. Ainsi, ces résultats nous amènent à conclure que les polybutadiènes du groupe β se comportent comme agents de couplage. La présence d'une autre phase composée de particules dispersées contribue à la diminution de l'élongation dans les mélanges, mais peut aussi

contribuer à la résistance à la rupture par le mécanisme de cavitation et de déformation par cisaillement autour des particules. Cependant, il n'y a pas le blanchiment des éprouvettes de résistance au choc, qui est caractéristique de l'augmentation de volume par la formation de vide. On en conclut que ce mécanisme n'est pas significatif.

Dans le cas du PBIT il est également probable que des réactions se reproduisent entre les composants, car la contrainte au seuil d'écoulement augmente avec la concentration de polybutadiène et de PDC.

Des travaux plus approfondis sur la propagation de fissure par l'analyse de la résistance au choc Izod ou par la méthode de la complaisance seraient d'un intérêt certain pour confirmer la performance des échantillons entaillés des composites.

CHAPITRE 6 - BIBLIOGRAPHIE

-
- 1 Woodhams, R.T., Thomas,G., Rodger, D.K., “Wood Fibers as Reinforcing for Polyolefins”, Polym. Eng. and Sci., 24 (15) :1166-1171 (1984).
 - 2 Kokta, B.V. Daneault, C. Beshay, A.D., “Use of Grafted Aspen Fibers in Thermoplastique Composites:IV Effect of Extreme Condition on Mechanical Properties of Polyethylene Composites”, Polym. Compos.,7(5) :337-348 (1986).
 - 3 Nielsen, L. E., “Mechanical Properties of Polymer and Composites”, 1ère éd., Marcel Dekker, New York, U.S.A., pp. 379-510 (1974).
 - 4 Raj, R. G., Kokta, B. V. , Daneault, C., “A comparative Study on the Effect of Aging on Mechanical Properties of LLDPE-Glass Fiber, Mica, and Wood Fiber Composites”, J. Appl. Polym. Sci., 40 :645-655 (1990).
 - 5 Dalvag, H., Klason, C., Stromvall, H.E., “The Efficiency of Cellulosic Filler in Common Thermoplastics. Part II. Filling with Processing Aids and Coupling Agents”, Interm. J. Polymeric. Mater., 11 : 9-38 (1985).
 - 6 Beshay, A.D., Kokta, B.V., Daneault, “Use of Wood Fibers in Thermoplastic Composites II : Polyethylene”, Polym. Compos., 6 (4) : 261-271 (1985).
 - 7 Raj, R.G., Kokta, B.V., “Composites of Silane Treated Cellulosic Fibers and High Density Polyethylene”, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 189 :169-182 (1991).
 - 8 Beshay, A.D., “Processes for Preparing Polymer Composites Based Cellulose”, Canadian Patent 2,069,861, November (1993).
 - 9 Beshay, A.D., “Polymer Composites Based Cellulose – V”, Canadian Patent 2,016,324, November (1990).

-
- 10 Raj, R.G., Kokta, V.B., Maldas, D., Daneault, "Use of Wood Fibers in Thermoplastics. VII. The Effect of Coupling Agents in Polyethylene-Wood Fiber Composites", J. Appl. Polym. Sci., 37 : 1089-1103 (1989).
 - 11 Raj, R.G., Kokta, B.V. et Daneault, C. "The Use of Isocyanate as a Bonding Agent to Improve the Mechanical Properties of Polyethylene-Wood Fiber Composites", Intern. J. Polymeric Mater., 14 : 223-234 (1990).
 - 12 Johns, W. E., "Isocyanates as Wood Binders-A Review", J. Adhesion, 15 :59-67 (1982).
 - 13 Gaylord, N.G., "Compatibilization of Hydroxyl Containing Materials and Thermoplastic Polymers", U.S. Patent 3,645,939, February. (1972).
 - 14 Raj, G., Kokta, B.V., "Process for Chemical Treatment on Discontinuous Cellulosic Fibers and Composites of Polyethylene and Treated Fibers", Canadian Patent 5,120,776, June (1992).
 - 15 Cousin, P., Bataille, P., Schreiber, H.P., Sapieha, S., "Cellulose-Induced Crosslinking of Polyethylene", J. Appl. Polym. Sci., 37 :3057-3060 (1989).
 - 16 Sain, M.M., Kokta, B.V., "Polyolefin-Wood Filler Composite. I. Performance of m-Phenylene Bismaleimide-modified Wood Fiber in Polypropylene Composite", J. Appl. Polym. Sci., 54 :1545-1559 (1994).
 - 17 Bucknall, C. B., "Toughened Plastics", 1ère éd., Applied Science Publishers, London, U.K., pp.107-135 (1977)
 - 18 Sain, M. M., Imbert, C., Kokta, B.V., "Composites of Surface-Treated Wood Fiber and Recycled Polypropylene", Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 210 : 33-46 (1993).
 - 19 Oksman, K., Lindberg, H, "Interaction Between Wood and Synthetic Polymers", Holzforschung, 49 : 249-254 (1995).

-
- 20 Oskman, K. "Improvement between, Wood and Synthetic Polymers in Wood/Polymer Composites", *Wood Sci. and Techn.*, 30 :197-205 (1996).
 - 21 Oksman, K., Lindberg, H., "Influence of Thermoplastic Elastomers on Adhesion in Polyethylene-Wood Flour Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 68 : 1845-1855 (1998).
 - 22 Oksman, K., Clemons, C., "Mechanical Properties and Morphology of Impact Modified Polypropylène-Wood Flour Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 67 : 1503-1513 (1998).
 - 23 Clemons, C. M., "Woodfiber-Plastic Composites in the United States-History and Current and Future Markets", 3rd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Allemagne, pp.1-7.(2000).
 - 24 English, B. W., Falk, R. H., "Factors that Affect the Application of Woodfiber-Plastic Composite", Third International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Forest Products Society, Madison, U.S.A., pp.189-194, (1995).
 - 25 Leaversuch, R. D., "Composite extrusion takes aim at wood, PVC profiles", *Modern Plastics*, Juin: 79 (1996).
 - 26 Zewi, I.G., Rudik, W.J., Corneliussen, R. D., Lind, E.V., "The Ductile-Brittle Transition of Low-Density Polyethylene", *Polym. Engin. Sci*, 20(9):622-629 (1980).
 - 27 Sperling, L. H., "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley and Sons, 1ère éd., New York, U.S.A., pp.494-405 (1986).
 - 28 Nevell, T.P., Zeronian, S.H., "Cellulose Chemistry and its Applications", 1ère. éd., John Wiley, New York, U.S.A., pp.25-27 (1985).
 - 29 Hebeish, A., Guthrie, J. T., "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymer", 1ère. éd., Springer-Verlag, New York, U.S.A., pp.2-9 (1981).

-
- 30 Stamm, A.J., "Wood and Cellulose Science", 1ère éd., The Ronald Press Company, New York, U.S.A., pp.48 (1964).
- 31 Lapointe, R.E., "Précis de Chimie de la Cellulose", 1ère. éd, Cégep de Trois-Rivières, Trois-Rivière, Canada, pp. 31-32 (1995).
- 32 Brydson, J. A., "Plastics Materials", 5ème. éd., Butterworth, London, U.K., pp.117 (1989).
- 33 James, D.E., "Linear Low Density Polyethylene", Mark, H. F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwitz, J.I., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 6, 2è. éd., John Wiley , New York, U.S.A., pp.429-454 (1985).
- 34 Andrews, G.D., Dawson, R.L., "High Density Polyethylene", Mark, H. F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwitz, J.I., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 6, 2è. éd., John Wiley , New York, U.S.A., pp.454- 522 (1985).
- 35 Luxton, A. R., "The Preparation, Modification and Applications of Nonfunctional Liquid Polybutadienes" Rub. Chem. and Techn., 54 (3) : 596-626 (1981).
- 36 Takanhashi, M. F. K., Polito, W. L., "Aplicações da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para Especificação Isomérica de Polibutadienos Hidroxilados Utilizados na Síntese de Polímeros Pu-Propelentes", Polímeros : Ciência e Tecnologia, Jan./Mar. : 37- 43 (1997).
- 37 Oudet. C., "Polymères Structure et Propriétés, Introduction", 1ère éd., Masson, Paris, France, pp. 124-166 (1994).
- 38 Prud'homme, J., Prud'homme, R. E., "Manuel de Travaux Pratique: Synthèse et Caractérisation des Macromolécules", 1ère. éd, Les Presses de l'Université de Montréal, Montréal, Canada, pp.31-34 (1981).

-
- 39 Hirao, A., Nakahama, S., "Recent Developments in Anionic Living Polymerization", *Trends in Polym. Sci.*, 2 (8): 267-271 (1994).
- 40 Quirk, R.P., Jang, S. H., "Recent Advances in Anionic Synthesis of Functionalised Elastomers Using Functionalised Alkylolithium Initiators", *Rub. Chem and Techn.*, 69: 444-461 (1996).
- 41 Ajaz, A.G., "Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Telechelic Polymer (HTPH) : Binder for Solid Rocket Propellants", *Rub. Chem. and Techn.*, 68 :481-507 (1995).
- 42 Salitros, J.J., "Utilization of Hydroxyl Terminated Polybutadiene in Air Dry Rust Inhibitive Primers", *J. Coatings Techn.*, 64 (807) : 47-51 (1992).
- 43 Bohowmiak, A.K., Stephens, H. L., "Handbook of Elastomers, New developments and Technology", Marcel Dekker, New Yourk, U.S.A., pp.101-147 (1988).
- 44 Pytela, J., Sufcak, M., Cermak, J., Drobny, J. G., "Novel Isocyanate Prepolymers Based on Polybutadiene Diols for Composite Binders and Cast Elastomers", *INTL Technical Conference and Exposition: Where Technology Polyurethanes*, pp.563-569 (1998)
- 45 Choudhary, V., Gupta, R., "Interpenetrating Polymer Networks from Hydroxy-Terminated Polybutadiene-Based Polyurethanes and Poly(Methyl Methacrylate) ", *J. Appl. Polym. Sci.*, 50 : 1075-1080 (1993).
- 46 Rees, R. W., "Cross-Linking, Reversible", Mark, H. F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwitz, J.I., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 4, 2è éd., John Wiley , New York, U.S.A., pp.395-417 (1985).
- 47 Sheppard, C., "Peroxyde", S., Mark, H. F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwitz, J.I., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 11, 2è éd., John Wiley , New York, U.S.A., pp.1-14 (1985).

-
- 48 Kirchen, K., "Chemical Reactions in Plastics Processing", 1ère. éd., Hanser Publishers, New York, U.S.A., pp. 22-29 (1987).
- 49 Brazier, D. W., Schwartz, N.V., "The Cure of Elastomers by Dicumyl Peroxide as Observed in Differential Scanning Calorimetry". *Thermochimica Acta*, 39 : 7-20 (1980).
- 50 Kraus, G., "Reinforcement of Elastomers", 1ère. éd. John Wiley, New York, U.S.A., pp.537-538 (1965).
- 51 Sapieha, S., Allard, P. et Zang, Y.H., "Dicumyl Peroxide-Modified Cellulose/PELBD Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 41 : 2039-2048 (1990).
- 52 Loan, L. D. , "Mechanism of Peroxide Vulcanization of Elastomers", *Rubber Chem. And Technol.*, 40: 149-176 (1967).
- 53 Wallgren, E., Hult, A., Gedde, U. W., "Crosslinking of binary blends of Branched polyethylene and poly(1,2-butadiène): 1. molecular Structure and Kinetics". *Polymer*, 34 (12): 2285-2591 (1993).
- 54 Jones, R. M., "Mechanics of Composite Materials", 1ère éd., McGraw-Hill Book Company, Washington, U.S.A., pp. 85-146 (1975).
- 55 Simonsen, J., "Efficiency of Reinforcing Materials in Filled Polymer Composites", *Forest Products J.*, 47 (1) :74-81 (1997).
- 56 Raj, R. G., Kokta, B. V., "Effect of Filler Treatment on Mechanical Properties of Polypropylene-Wood Fiber Composites", *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 28 :187-202 (1989).
- 57 Nicolais, L., Narkis, M., "Stress-Strain Behavior of Styrene-Acrylonitrile-Glass Bead Composites in the Glassy Region", *Polym. Eng. Sci.*, 11 (3) :194-199 (1971).

-
- 58 Kolarik, J. Agrawal, G. L., Krulis, Z., Kovar, J., "Dynamic Mechanical Behavior of Binary Blends Polyethylene/EPDM Rubber and Polypropylene/EPDM Rubber", *Polym. Compos.*, 7 (6) : 463-471 (1986).
- 59 Pukanszky, B, "Influence of Interface Interaction on the Ultimate Tensile Properties of Polymer Composites", *Composites*, 21 (3) : 255-262 (1990).
- 60 Kolarik, J., Lednický, F., "Structure of Polypropylene/EPDM Elastomer/Calcium Carbonate Composites", *Proc. Macrosymp. Macromol.*, Prague, Czechoslovakia, pp.537-544 (1986).
- 61 Pukanszky, B., Kolarik, J., Lednický, F., "Mechanical Properties of Three-Component Polypropylene Composites", *Proc. Macrosymp. Macromol.*, Prague, Czechoslovakia, pp.554-560 (1986).
- 62 Kolarik, J., Lednický, F., Pukanszky, B, "Ternary Composites Polypropylene/Elastomer/Filler : Structure and Elastic Properties", *Proc. Macrosymp. Macromol.*, Prague, Czechoslovakia, pp.456-461 (1987).
- 63 Kolarik, J., Pukanszky, B, Lednický, F., "Ternary Composites Polypropylene/Elastomer/Filler : Phase Structure and Its Control", Ishida, H., "Interface in polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites" 1^{ère} éd., Elsevier Science Publishing, New York, U.S.A., pp.453-463 (1988).
- 64 Pukanszky, B., Tudos, F., Kolarik, J., Lednický, F., "Ternary Composites Polypropylene/Elastomer/Filler : Tensile and Impact Properties", *Comp. Polym.*, 1 : 491-511 (1989).
- 65 Pukanszky, B., Tudos, F., Kolarik, J., Lednický, F., "Ternary Composites Polypropylene, Elastomer and Filler : Analyse of Phase Structure Formation", *Comp. Polym.*, 11 (2) : 98-104 (1990).

-
- 66 Pukanszky, B, Tudos, F., "Indirect Determination of Interphase Thickness from the Mechanical Properties of Particulate Filled Polymers", Ishida, H., "Controlled Interphases in Composite Materials" 1 ère éd., Elsevier Science Publishing, New york, U.S.A., pp.691-700 (1990).
- 67 Felix, J. M., Gatenholm, P., "Formation of Entanglement at Brushlike Interfaces in Cellulose-Polymer Composites", J. of Appl. Polym. Sci., 50 : 699-708 (1993).
- 68 Sperling, L.H., "Polymeric Multicompoent Materials. An Introduction", John Wiley and Sons, 1ère éd., New York, U.S.A., pp.96-108 (1997).
- 69 Kinloch, A. J., Young, R. J., "Fracture Behaviour of Polymers", Elsevier Applied Science, 3è. éd., London, U.K., pp. 31-180 (1988).
- 70 Ashby, M. F., Jones, Jones, D. R. H., "Matériaux 2. Microstructure et Mise en Oeuvre", 2ème éd., Dunod, Paris, France, pp. 215-228 (1991).
- 71 Trotignon, J-P, Verdu, J., Dobracginsky, A., Piperaud, M., "Précis Matières Plastiques, Structures-Propriétés, Mise en Ouvre, Normalisation" 1ère éd., AFNOR/Nathan, Paris, France, pp.41 (1996).
- 72 Brown, H. R., Argon, A. S., Cohen, R.E., Gebizlioglu, O. S., Kramer, E. J. , "New Mechanism for Craze Toughening of Glassy Polymer", Macromolecules, 22 :1002-1004 (1989).
- 73 Gebizlioglu, O. S., Weckham, H. W., , Argon, A. S., Cohen, R.E., Brown, H. R, "New Mechanism for Craze Toughening of Glassy Polymer 1. Experimental Procedures", Macromolecules, 23 :3968-3974 (1990).
- 74 Argon, A. S., Cohen, R.E., Gebizlioglu, O. S., Brown, H. R, Kramer, E. J., "New Mechanism for Craze Toughening of Glassy Polymer 2. Theoretical Approach", Macromolecules, 23 :3975-3982 (1990).

-
- 75 Spiegelberg, S. H., Cohen R. E., "Glassy Polymers (Toughening via Dilatational Plasticity)", Salamone, J. C., "Polymeric Materials Encyclopedia", 1ère éd., CRC Press, New York, pp:2798-2807 (1996).
- 76 Argon, A.S., Salama, M. M., "Growth of Crazes in Glassy Polymers", *Phil. Magazine*, 36 (5): 1217-1234 (1977).
- 77 Piorkowska, E., Argon, A. S., Argon, Cohen, R. E., "Izod Impact Strength of Polystyrene-Based Blends Containinig Low Molecular Weight Polybutadiene", *Polymer*, 34 (21): 4435-4444(1993).
- 78 Qin, J., Argon, A. S., Cohen, R. E., "Toughening of Glassy Polymers by Prepackaged Deformation-Activated Diluent", *J. Appl. Polym. Sci.*, 71 : 1469-1490 (1999).
- 79 Qin, J., Argon, A. S., Cohen, R. E., "Toughening of Glassy Polystyrene Through Ternary Blending that Combines Low Molecular Weight Polybutadiene Diluent and ABS or HIPS-Type Composite Particles", *J. Appl. Polym. Sci.*, 71 :2319-2328 (1999).
- 80 Spiegelberg, S. H., Argon, A.S., Cohen R. E., "Measurements of Craze Velocities in Polystyrene-Polybutadiene Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, 48 : 85-97 (1993).
- 81 Spiegelberg, S. H., Argon, A.S., Cohen R. E., "Kinetics of Crazing in Polystyrene-Polybutadiene Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, 53 : 1251-1259 (1994).
- 82 Kocsis, J. K., "Microstructural Aspects of Fracture in Polypropylene and in its Filled, Chopped Fiber and Fiber Mat Reinforced Composite", Kocsis, J. K "Polypropylene.Structure Blends and Composites" vol 3, 1ère. éd., Champman and Hall, London, U.K. pp. 142-201 (1995).
- 83 Pukanszky, B., Maurer, F. H. J., "Composition Dependence of Fracture Toughness of Heterogeneous Polymer Systems", *Polymer*, 36 (8) : 1617-1625 (1995).

-
- 84 Jancar, J., Dibenedetto, A. T., "Effect of Morphology on the Behaviour of Ternary Composites of Polypropylene with Inorganic Fillers and Elastomer Inclusions Part I Tensile Yield Strength", *J. Mater. Sci.*, 30 :1601-1608 (1995).
- 85 Ou, Y., Zhu, J. et Peng, Y., "Interfacial Design of Nonpolar Polyolefin Ternary Composite with High Strength, High Toughness, and High Modulus", *J. Appl. Sci.*, 59 : 287-294 (1996).
- 86 Matonis, V. A., Small, N. C., "A Macroscopic Analysis of Composites Containing Layered Spherical Inclusions", *Polym. Eng. Sci.*, 9 (2) : 90-97 (1969).
- 87 Jancar, J. Dibenedetto, A. T., "The Mechanical Properties of Ternary Composites of Polypropylene with Inorganic Fillers and Elastomer Inclusions", *J. Mater. Sci.* 29 : 4651-4658 (1994).
- 88 Schmidt, S. R., Launsby, R. G., "Understanding Industrial Designed Experiments", 1ère. éd., Air Academy Press, Colorado, U.S.A., pp.34-56 (1994).
- 89 Sain, M. M., Kokta, B. V., "Response Surface Methodology – A useful Tool for the Optimization of Molecular Adhesion and Mechanical Properties of PP Composites", *J. of Reinforced Plastics and Composites*, 13 :38-53 (1994).
- 90 Maldas, D., Kokta, B. V., "An Investigation of the Interfacial Adhesion between Reclaimed Newspaper and Recycled Polypropylene Composites through the Investigation of their Mechanical Properties", *J. Adhesion. Sci. Technol.*, 8 (12) : 1438-1451 (1994).
- 91 Khunova, V., Sain, M. M., Simek, I., "Studies on the Effect of Reactive Polypropylene on the Properties of Filled Polyolefin Composites. Part 2. Optimization of Product Composition and Mechanical Properties of Modified Polypropylene Composites", *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 32 (4) : 299-309 (1993).

-
- 92 Statsoft, Inc., "Statistica version 6.0", Reference Manual, Statsoft, U.S.A. (1997).
- 93 Khuri, A.I., Cornell, J. A., "Reponse Surfaces Designs and Analyses", 2è. éd., Marcel Dekker, N. Y., U.S.A., pp.21-71 (1996).
- 94 Rouessac,F., Rouessac, A., Analyse Chimique Méthodes et Techniques instrumentales Modernes, 4è. éd., Dunod, Paris, France, pp. 163-167 (1998).
- 95 Haslam, J, Wills, H. A., Squirrel, D.C.M., "Identification and Analysis of Plastics", 2è. éd., Jonh Wiley and Sons, N.Y., U .S .A. pp. 441-446 (1983).
- 96 Turi, A.E. , "Thermal Characterization of Polymeric Materials", 1ère. éd., Academic Presse, New York, U.S.A, pp. 435-563 (1981).
- 97 Cheremisinoff, N. P., "An Introduction to Polymer Rheology and Processing", 1ère. éd, CRC Press, London, U.K. pp. 133-161 (1993).
- 98 Sapieha, S., Allard, P. et Zang, Y.H., "Dicumyl Peroxide-Modified Cellulose/PELBD Composites", J. Appl. Polym. Sci., 41 : 2039-2048 (1990).
- 99 Zajicek, M., Zahradnickova, "Liquid Rubbers", Int. Polym. Sci. and Techn. 4 (12): T16-T-19 (1977).
- 100 Saunders, K.J., "Organic polymer Chemistry",Chapman and Hall, 2è. éd., London, U.K, pp. 364-367 (1988).
- 101 French, D. F., Rosborough, "Oxidation and Heat Aging of Carbonyl-Terminated Polybutadiene", J. Appl. Polym. Sci., 10: 273-289 (1966).
- 102 Bilgin, F, Sage, T., Orbey, N., Guven, O., "Lifetime Prediction of Carboxyl-Terminated Polybutadiène (CTPB)"J. Appl. Polym. Sci., 42 : 153-158 (1991).

-
- 103 Kishore, K., Pai Verneker, V. R., Gayathri, V., Shubha, K.R., Sridhara, K., "Aging Studies on Carboxy Terminates Polybutadiene (CTPB) Binder and Propellant", J. of Spacecraft and Rockets, 20 (4) : 371-375 (1993).
 - 104 Friedman, G. Brossas, J., "Synthesis of Statistical Networks from Liquid Polybutadiène-IV", Eur. Polym J., 12 : 1151-1153 (1984).
 - 105 Gancarz, I., Laskawski, W., "Peroxyde-Initiated Crosslinking of Maleic Anhydride-Modified Low-Molecular-Weight Polybutadiene. I. Mechanism and Kinetics of the Reaction", J. Polym. Sci., 17 : 683-692 (1979).
 - 106 Gancarz, I., Laskawski, W., "Peroxyde-Initiated Crosslinking of Maleic Anhydride-Modified Low-Molecular-Weight Polybutadiene. II Crosslinking Degree and Thermal Degradation of Cured Polymers", J. Polym. Sci., 17 : 1523-1529 (1979).
 - 107 Sapieha, S., Allard, P. et Zang, Y.H., "Dicumyl Peroxide-Modified Cellulose/PELBD Composites", J. Appl. Polym. Sci., 41 : 2039-2048 (1990).
 - 108 Glasser, G. W. Taib, R., Jain, R. K., Kander, R., "Fiber-Reinforced Cellulosic Thermoplastic Composites", J. Appl. Polym. Sci., 73 : 1329-1340 (1999).
 - 109 Hon, D.N.S., "Composites from Newsprint Fiber and Polyolefin : their Processability and Properties", Wolcott, M., "Wood-fiber /Polymer Composites : Fundamental Concepts, Processes, and Material Options", Foresty Produc Society, 1ère. Éd., Wisconsin, U.S.A., pp.63-67 (1993).
 - 110 Kim, J. K., Lee, H., "The Effect of PS-GMA as an in Situ Compatibilizer on the Morphology and Rheological Properties of the Immiscible PBT/PS Blend", Polymer, 37 (2) :305-311 (1996).

-
- 111 Yang, L.Y., Smith, t. G., Bigio, D., "Melt Blending of linear Low-Density Polyethylene and Polystyrene in a Haake Internal Mixer. I. Compatibilization and Morphology Development", J. Appl. Polym. Sci., 58: 117-127 (1995).
 - 112 Popli, R., Glotin, M., Maqndelkern, L., "Dynamic Mechanical Studies of α and β Relaxation of Polyethylenes", J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 22 : 407-448 (1984).
 - 113 Murayama, T., "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material", Elsevier Scientific Publishing Company, 1ère éd., New York, U.S.A, pp.60-96 (1978)
 - 114 Wallgren, E., Hult, B. T., Gedde, U. W., "Miscibility Assessment and Thermal Oxidative Stability of Blends of Branched Polyethylene and Poly(1,2-butadiène)", Polymer Bulletin, 32 : 687-692 (1994).
 - 115 Alberola, N., Bas, C., Mele, P., Composites Particulaires : Modélisation du comportement viscoélastique, assortie du concept de percolation, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, t.319, Série II, pp.1129-1134 (1994).
 - 116 Krulis, Z., Zdenek, H, Lednický, F., Popspisil, J., Sufcak, M., "Reactive Compatibilization of Polyolefins Using Low Molecular Weight Polybutadiene", Die Angewandte Makromolekulare Chemie", 258: 63-68 (1998).
 - 117 Pukanszky, B., "Particule Filled Polypropylene: Structure and Properties", Kocsis, K. "Polypropylene Structure Blends and Composites", 1ère. éd., Chapman and Hall, London U.K., 3: 1-70 (1995).